

№8

(114)

2022

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 8 (114) август 2022

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

Антипов В.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Члены совета:

Гейкин В.А.	докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)
Демонис И.М.	канд. техн. наук
Кокорин В.Н.	докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)
Лаптев А.Б.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Леонтьев Л.И.	академик РАН, профессор (РАН)
Ночовная Н.А.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Пенязьков О.Г.	академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)
Петрова А.П.	докт. техн. наук, профессор (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Райтер Г.	докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)
Старцев В.О.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Стороженко П.А.	чл.-корр. РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)
Тимофеев А.Н.	докт. техн. наук (ОАО «Композит»)
Аграфенина Е.А.	ответственный секретарь (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

редакторы – Е.А. Аграфенина, Ю.В. Коломиец;
корректор – И.С. Туманова; верстка – М.С. Закржевская

Адрес редакции:

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Тел.: +7 (499) 263-89-50, +7 (499) 263-87-37; факс: +7 (499) 267-86-09;
e-mail: admin@viam.ru; сайт: <http://viam-works.ru>

Свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77-82678 от 27.01.2022 г.

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

Журнал включен в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

Журнал входит в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Журнал входит в Международную ассоциацию издателей

(PILA – Publishers International Linking Association) и участвует в проекте CrossRef.

Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

В сведениях об авторах указываются данные, актуальные на момент предоставления рукописи в редакцию.

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ**Жаропрочные сплавы и стали**

Толорайя В.Н., Остроухова Г.А. Получение
монокристаллических отливок с заданной
аксиальной и азимутальной ориентациями 3

Легкие сплавы

Селиванов А.А., Ткаченко Е.А., Бабанов В.В.,
Асташкин А.И. Исследование качества
поверхности листов из сплавов
системы Al-Cu-Mg 14

Полимерные материалы

Кондрашов С.В., Соловьянчик Л.В., Мина-
ева Л.А. Самоорганизация электропрово-
дящих сетей в термопластичных матери-
алах (обзор) 31

Ткачук А.И., Любимова А.С., Кузнецова П.А.
Перспективы развития эпоксидных смол
на растительной основе (обзор) 49

Седова Л.С., Долгова Е.В. Производство
гидрожидкостей для авиационной техни-
ки в России (обзор) 65

Вахрушева Я.А., Юмашев О.Б., Чайкун А.М.
Современные тенденции в области мо-
розостойких резин на основе полярных и
неполярных каучуков (обзор) 77

Композиционные материалы

Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Гуляев А.И.,
Турченко М.В. Исследование влияния
различного содержания графена на свой-
ства керамического композиционного
материала 88

Старцев В.О. Влияние агрессивных жид-
костей на свойства полимерных компози-
ционных материалов (обзор) 98

CONTENTS**Heat-resistant alloys and steels**

Toloraya V.N., Ostroukhova G.A. Production of
single-crystal castings with a given axial and
azimuthal orientations 3

Light-metal alloys

Selivanov A.A., Tkachenko E.A., Babanov V.V.,
Astashkin A.I. Investigation of the surface
quality of sheets made of alloys of the
Al-Cu-Mg system 14

Polymer materials

Kondrashov S.V., Solovyanchik L.V., Mina-
eva L.A. Self-organization of conductive
networks in thermoplastic materials (review) 31

Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Kuznetcova P.A.
Opportunities of the development of plant-
based epoxy resins (review) 49

Sedova L.S., Dolgova E.V. Production of hy-
droliquids for aviation engineering in Rus-
sia (review) 65

Vahrusheva Ja.A., Yumashev O.B., Chay-
kun A.M. The basic principles of creation of
formula cold-resistant rubbers stock for the
products maintained in the conditions of the
arctic climate (review) 77

Composite materials

Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Gulyaev A.I.,
Turchenko M.V. Study of the influence of dif-
ferent graphene contents on the properties
of a ceramic composite material 88

Startsev V.O. Effect of aggressive liquids on
properties of polymer composite materials
(review) 98

Славин А.В., Силкин А.Н., Гриневич Д.В., 113 Slavin A.V., Silkin A.N., Grinevich D.V., Yakov-
Яковлев Н.О. Композиционные материа-
лы с объемно-армированной структурой
(обзор) Composite materials with a
3D-reinforced structure (review)

Колобков А.С. Развитие технологий по- 123 Kolobkov A.S. Growth of carbon fiber pro-
лучения углеродных волокон (обзор) duction technologies (review)

**Защитные и функциональные
покрытия**

**Protective and functional
coatings**

Власова О.В., Солнцев С.С., Денисова В.С., 132 Vlasova O.V., Solntsev S.S., Denisova V.S.,
Лепшиков В.Г. Защитное технологиче-
ское покрытие для циркониевых
сплавов Protective technological
coating for zirconium alloys

Испытания материалов

Material tests

Подживотов Н.Ю. Оценка результатов 141 Podzhivotov N.Yu. Assessment of results by
испытаний с помощью однофакторного
дисперсионного анализа means of the analysis of variance method

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-3-13

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОТЛИВОК С ЗАДАННОЙ АКСИАЛЬНОЙ И АЗИМУТАЛЬНОЙ ОРИЕНТАЦИЯМИ

В.Н. Толорайя¹, Г.А. Остроухова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены вопросы определения и оценки кристаллографической ориентации (КГО) монокристаллических отливок из никелевых жаропрочных сплавов, получаемых методом направленной кристаллизации. Описаны способы задания аксиальной и азимутальной КГО в отливках при использовании затравочных кристаллов (затравок) из сплавов системы Ni–W. Представлены способы, позволяющие получать отливки турбинных лопаток с монокристаллической структурой заданной пространственной ориентации $\langle 100 \rangle$, что для охлаждаемых лопаток позволяет значительно снизить уровень термических напряжений.

Ключевые слова: затравка, турбинная лопатка, монокристаллическая структура, кристаллографическая ориентация (КГО), аксиальная КГО, азимутальная КГО, металлографический и дифрактометрический метод

Для цитирования: Толорайя В.Н., Остроухова Г.А. Получение монокристаллических отливок с заданной аксиальной и азимутальной ориентациями // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-3-13.

Scientific article

PRODUCTION OF SINGLE-CRYSTAL CASTINGS WITH A GIVEN AXIAL AND AZIMUTHAL ORIENTATIONS

V.N. Toloraya¹, G.A. Ostroukhova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Deals with the issues of determining and evaluating the crystallographic orientation (CGO) of single-crystal castings from nickel heat-resistant alloys obtained by the method of directed crystallization. The methods of setting the axial and azimuthal CGO in castings using seed crystals (seedings) from alloys of the Ni–W system are described. Presents methods for obtaining castings of turbine blades with a single-crystal structure of a given spatial orientation $\langle 100 \rangle$, which allows significantly reducing the level of thermal stresses for cooled blades.

Keywords: seed, turbine blade, single-crystal structure, crystallographic orientation (CGO), axial CGO, azimuthal CGO, metallographic and diffractometric method

For citation: Toloraya V.N., Ostroukhova G.A. Production of single-crystal castings with a given axial and azimuthal orientations. Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-3-13.

Введение

Целью работы является практическое решение проблемы получения отливок турбинных лопаток с монокристаллической структурой заданной кристаллографической ориентации (КГО) – аксиальной [001] и азимутальной [100]. Получение монокристаллических отливок заданной аксиальной и азимутальной КГО возможно осуществить только с применением затравочной технологии литья [1–4]. Зарубежная технология, основанная на методе отбора одного кристалла из множества кристаллов, такой возможности не дает.

Кристаллографическая ориентация монокристаллической отливки турбинной лопатки означает, что вертикальная ось (ось Z) отливки должна с определенной точностью соответствовать кристаллографическому направлению [hkl]. В частности, кристаллографическое направление [001] должно образовывать с вертикальной (продольной) осью отливки лопатки угол <10 градусов. Это условие называется заданной аксиальной кристаллографической ориентацией [001]. Для никелевых жаропрочных сплавов, являющихся материалом для турбинных лопаток современных авиационных двигателей, существует ориентационная зависимость прочностных и упругих свойств [5, 6].

Если кристаллографическая ориентация отливки связана не только с аксиальной, но и с азимутальной ориентацией, т. е. с ориентацией относительно оси, лежащей в плоскости, перпендикулярной оси Z, то такая структура монокристалла (и отливка) называется дважды кристаллографически ориентированной. За счет азимутальной ориентации можно получить преимущества в термостойкости для охлаждаемых турбинных лопаток. В работах [7, 8] приведены данные по влиянию азимутальной ориентации на термостойкость монокристаллических образцов, имитирующих перо охлаждаемой лопатки. Показано, что наименее термонапряженное состояние реализуется тогда, когда одно из направлений [001] расположено по нормали к поверхности пера лопатки.

Максимальное преимущество в термостойкости лопатки с КГО [001] можно получить в случае ориентации области с максимальным термическим напряжением в кристаллографическом направлении [100] – направлении, имеющем минимальный модуль упругости. Для получения дважды ориентированной отливки лопатки методом направленной кристаллизации, на затравку [001] необходимо нанести разметку, соответствующую азимутальному направлению [100], и установить затравку в литейную форму в нужном положении [9].

Материалы и методы

Материалом для затравочных кристаллов (затравок) является сплав системы Ni–W с содержанием вольфрама от 24 до 30 % (по массе), допускается содержание углерода до 0,08 % (по массе) для повышения технологичности процесса направленной кристаллизации при получении затравочных заготовок.

Метод двойного ориентирования монокристаллических отливок турбинных лопаток в аксиальном и азимутальном направлениях заключается в совмещении с определенной точностью вертикальной (аксиальной) оси Z отливки с направлением [001], а в плоскости, перпендикулярной оси Z отливки (азимутальной), – в совмещении КГО [100] с заданным геометрическим направлением лопатки, для которого наблюдается максимальный уровень термических напряжений. Двойное ориентирование дает преимущество в термостойкости охлаждаемых лопаток с КГО [001], в других ориентациях преимущества прочностных характеристик практически не наблюдается. В работе [10] подробно описано преимущество в уровнях термических напряжений в зависти от аксиальной ориентации турбинной лопатки.

Для получения монокристаллической отливки турбинной лопатки с дважды ориентированной структурой $\langle 001 \rangle$ необходимо, прежде всего, использовать затравку с аксиальной кристаллографической ориентацией [001]. Для задания азимутальной ориентации монокристаллической отливки на рабочий торец затравки КГО [001] требуется нанести разметку (риск), параллельную направлению [100]. На керамическую литейную форму для отливки лопаток в области затравочного кармана требуется также нанести риск, соответствующую положению КГО [100] для лопатки в литейном блоке.

При установке затравки в затравочную полость литейной формы необходимо совместить риск на затравке с риском на форме, т. е. установить затравку в затравочной полости рабочим торцом перпендикулярно оси Z отливки и задать азимутальную ориентацию отливки лопатки поворотом затравки до совмещения риска с заданным геометрическим направлением [100] на затравке с риском на литейной форме лопатки. Далее зафиксировать затравку в форме, а значит, задать направление КГО [100] для отливки, и проводить плавку [11].

Технологический процесс определения и разметки азимутальной ориентации [100] на монокристаллических затравках КГО [001] осуществляется металлографическим или рентгеноструктурным методами:

- металлографическая методика определения направления [100] на рабочей поверхности затравки по следам травления, выявляющего дендритно-ячеистую структуру монокристалла системы Ni–W, соответствующую кристаллографическому направлению $\langle 001 \rangle$;
- дифрактометрическая методика определения направления [100] на рабочей поверхности затравки по следам плоскостей {420}, выведенным в отражающее положение.

Разметка монокристаллической затравки КГО [001] проводится путем нанесения на рабочий торец затравки линии (риски), параллельной определяемому азимутальному направлению [100].

Определение азимутальной ориентации [100] металлографическим методом

Определение азимутальной ориентации на затравке с аксиальной ориентацией [001] по фигурам травления, выявляющим дендритную структуру (металлографический метод), основано на том, что дендритные ветви в металлах (в том числе и в никеле) с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой развиваются вдоль направлений $\langle 001 \rangle$, выстраиваясь параллельными рядами вдоль плоскостей {001} с отклонением до ~ 3 градусов, декорируя тем самым пространственное расположение плоскостей {420} и направлений $\langle 001 \rangle$.

На рис. 1 показана затравка и схематически морфология структур дендритных осей первого порядка, выявленных на протравленных рабочих (базовых) поверхностях затравок [001], которые возникают при направленной кристаллизации сплава системы Ni–W. Структура затравок (рис. 1, а) формируется при макроскопически плоском фронте роста, структуры (рис. 1, б, в) – при вогнутом в сторону твердой фазы фронте роста [12]. Фигуры травления выявляют на поверхностях затравок травлением в смеси $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

На рис. 1, а направление роста дендритов и температурный градиент на фронте роста совпадают с нормалью к базовой поверхности затравки, структура затравки формируется осями дендритов первого порядка одного направления $\langle 001 \rangle$, образующего минимальный угол с осью теплоотвода. В этом случае риску, соответствующую направлению [100], следует проводить параллельно дендритному ряду осей первого порядка.

В случае роста осей первого порядка вдоль двух (рис. 1, б) или четырех (рис. 1, в) направлений $\langle 001 \rangle$, риску, соответствующую направлениям [100] или [010], ставят вдоль дендритного ряда ветвей КГО $\langle 001 \rangle$, растущих от одной оси первого порядка.

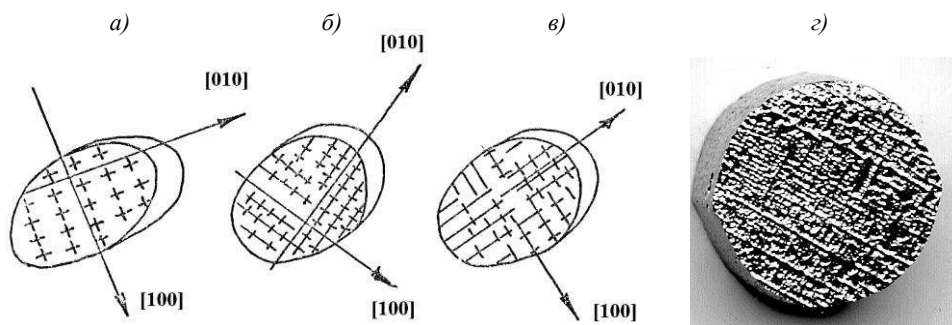


Рис. 1. Характерная морфология дендритных ветвей затравок с ориентацией [001]

В модельной пресс-форме, формирующей затравочную полость в модельном блоке литейной формы, выполняется риска, соответствующая требуемому направлению [100] в азимутальной плоскости, которая в процессе изготовления формы переносится на керамику затравочной полости.

Затравку устанавливают в затравочную полость готовой литейной формы, размеченной поверхностью вверх, с помощью пинцета разворачивают затравку вокруг нормали к ее поверхности на требуемый угол до совмещения риски на затравке с риской на форме и фиксируют подмазкой из микропорошков электрокорунда со связующим – гидролизированным раствором этилсиликата-40.

Определение азимутальной ориентации рентгеноструктурным методом

Определение азимутальной ориентации проводится путем фиксации следов плоскостей {420} на рабочем торце затравки. С целью повышения точности измерений для разметки используются отражения не от ближайших к плоскости (001) плоскостей (024), ($\bar{0}24$), (204), ($\bar{2}04$) с угловым расстоянием 26,5 градуса от КГО $\langle 001 \rangle$, а от плоскостей (402), ($\bar{4}02$), (042), ($\bar{0}42$) с угловым расстоянием 63,5 градуса от КГО $\langle 001 \rangle$.

При точной аксиальной ориентации торца затравки ($\alpha_{001} = 0$ градусов) линия пересечения плоскостей (402), ($\bar{4}02$) с плоскостью (001) (следы этих плоскостей) совпадают с направлением [010], а плоскостей (042), ($\bar{0}42$) – с направлением [100].

Рентгеновская съемка проводится на дифрактометрах типа ДРОН-3 с использованием гониометрической приставки ГП-2 по методике, близкой к методике разметки заготовки для ориентированной вырезки затравок [13–15].

На рис. 2 представлена схема кристаллографических плоскостей, от которых проводится съемка при определении азимутальной ориентации рентгеноструктурным методом.

Счетчик дифрактометра устанавливается в положение $2\theta_{240}$, которое для чистого никеля в излучении $\text{Cu K}\alpha_1$ равно $2 \times 78^\circ 03' = 156^\circ 06'$. Поскольку легирование вольфрамом увеличивает параметры решетки никеля, то необходимо проводить корректировку угла θ на конкретный состав сплава затравки.

Затравка устанавливается в держатель приставки ГП-2. Съемку проводят при быстром вращении вокруг нормали к плоскости рабочего торца (скорость вращения – от 60 до 66 об/мин). Диапазон углов поворота вокруг главной оси гониометра при закрепленном лимбе образца и счетчика (образец вращается вокруг оси гониометра, счетчик закреплен в положении $2\theta_{240}$) составляет:

$$\alpha_{240} = \beta - \theta_{240} = \pm(55 \div 70) \text{ градусов,}$$

где β – текущие показатели шкалы образца гониометра.

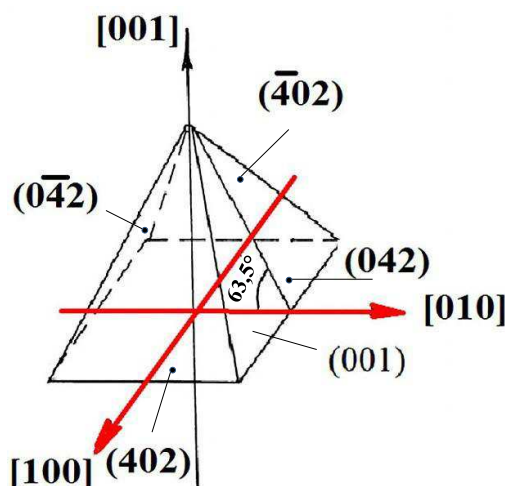


Рис. 2. Кристаллографические плоскости, от которых проводится съемка при определении азимутальной ориентации рентгеноструктурным методом

Указанный диапазон углов съемки α_{240} выбран с учетом максимального отклонения аксиальной ориентации затравки от КГО [001] (α_{001} – не более 5 градусов). Затравки с большим отклонением бракуются на ранних стадиях контроля.

Знаки « $\pm$ » соответствуют симметричным рефлексам $\{420\}$, полученным при повороте образца вокруг оси гониометра по часовой или против часовой стрелки. Для сокращения времени при съемке допускается пользоваться только положительным или только отрицательным диапазоном углов поворота образца.

В указанном диапазоне определяют и фиксируют углы, соответствующие максимумам отражений от плоскостей $\{420\}$. Всего на затравке в этом интервале углов (при условии $\alpha_{001} \leq 5$ градусов) может быть от одного до четырех таких рефлексов.

Образец (затравка), развернутый вокруг оси гониометра на угол α_1 , соответствующий максимуму первого рефлекса, медленно поворачивается в приставке ГП-2 вокруг нормали к его поверхности со скоростью 0,1 об/мин и повторно выходит в положение максимальной интенсивности рефлекса. Это положение соответствует случаю, когда плоскость $\{420\}$ становится параллельной главной (вертикальной) оси гониометра. Тогда линия пересечения плоскости $\{420\}$ с плоскостью торца затравки (след) совпадает с этой осью, т. е. становится строго вертикальной. Найденное положение следует зафиксировать на рабочем торце затравки риской. Такие же операции проводятся со всеми выявленными рефлексам в вышеуказанном диапазоне углов α_{240} .

Разметка монокристаллической затравки КГО [001]

Разметка затравки КГО [001] рентгеноструктурным методом (как и разметка по следам травления) проводится путем нанесения на рабочий торец затравки линии (риски), параллельной направлениям [100] или [010], лежащим в плоскости (001).

При аксиальной ориентации затравки 0 градусов от КГО [001] и съемке при быстром вращении, отражения от плоскости $\{420\}$ на «кривой качания» – графике дифрактометрического определения кристаллографической ориентации – соединяются в один пик с углом α_{240} , равным 63,5 градуса (рис. 3, а). На торце затравки в этом случае будут наблюдаться два взаимно перпендикулярных следа: от плоскостей (042), ($\bar{0}42$) – след параллелен направлению [100], от плоскостей (402), ($\bar{4}02$) – след параллелен направлению [010] (рис. 3, б).

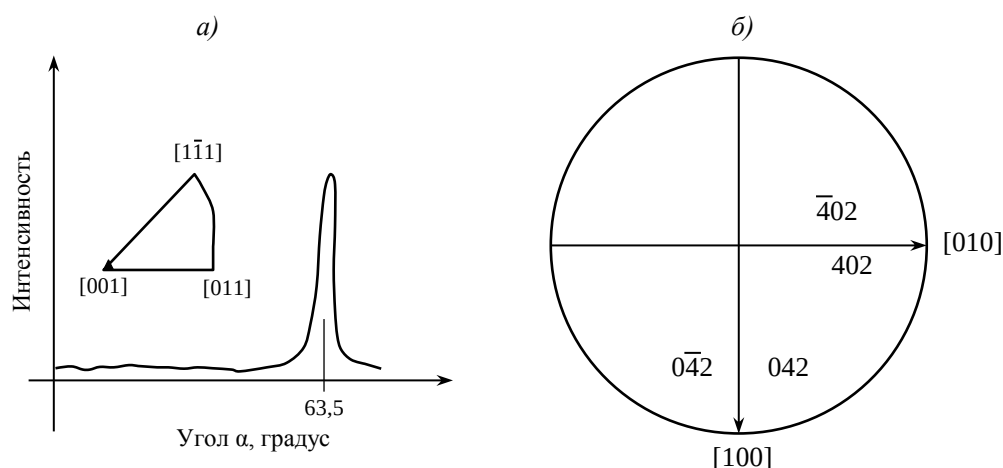


Рис. 3. Аксиальная ориентация затравки с отклонением 0 градусов от КГО [001]: отражения (а), следы от плоскостей (б)

При аксиальной ориентации затравки 0 градусов от КГО [001], допускается использовать только одно отражение от любой из четырех плоскостей $\{420\}$ – например, от (402).

Для разметки азимутальной ориентации достаточно определить один след на торце затравки и провести риску, параллельную ему. В данном случае можно использовать любой из двух следов от плоскости $\{420\}$ на торце затравки. При отклонении аксиальной ориентации затравки от ориентации [001] возникают отклонения следов плоскости $\{420\}$ от направления $\langle 100 \rangle$.

На рис. 4 показано появление неточности азимутальной ориентации при отклонении аксиальной ориентации на 5 градусов в направлении от КГО [001] к КГО [011] стереографического треугольника. При быстром вращении образца на рентгенограмме возникают три максимума: первый – слившийся максимум от плоскостей (402) и $\bar{4}02$, второй и третий – от плоскостей (042) и $0\bar{4}2$ под углами соответственно 61,7; 58,5 и 68,5 градусов.

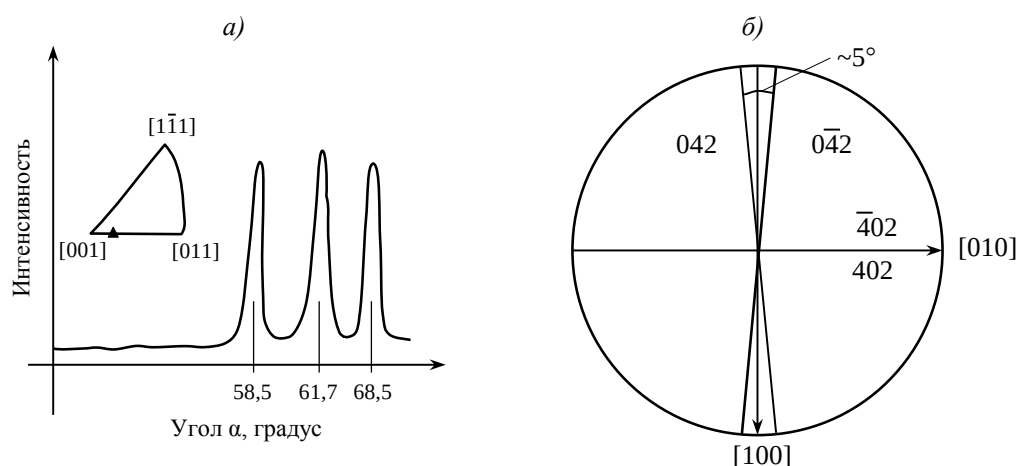


Рис. 4. Азимутальная ориентация затравки при $\beta = 0$ и отклонении аксиальной ориентации на 5 градусов в направлении от КГО [001] к КГО [011]: отражения (а), следы от плоскостей (б)

Определение азимутальной ориентации с минимальной погрешностью следует проводить на рефлексе с наименьшим отклонением по абсолютной величине $\Delta = \alpha_{420} - 63,5^\circ$, т. е. $63,5^\circ - 61,7^\circ = 2,8$ градуса от следа плоскости (402).

На рис. 5 показана азимутальная ориентация затравки при отклонении аксиальной ориентации на 5 градусов в направлении от КГО [001] к КГО $[1\bar{1}1]$ (большая сторона стандартного стереографического треугольника). В этом случае возникает погрешность в определении азимутальной ориентации, равная 3,5 градуса для всех следов от плоскостей {420} на рабочем торце затравок КГО [001]. Ни одно из направлений $\langle 100 \rangle$ не остается в плоскости рабочего торца затравки, однако погрешность азимутальной ориентации меньше, чем отклонение аксиальной ориентации (3,5 градуса, а не 5 градусов).

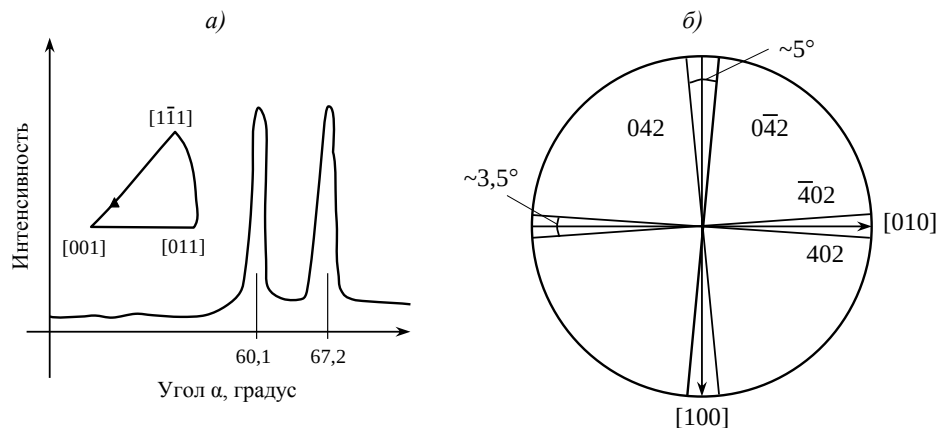


Рис. 5. Азимутальная ориентация затравки при $\beta = 45$ градусов и отклонении аксиальной ориентации на 5 градусов в направлении от КГО [001] к КГО $[1\bar{1}1]$: отражения (а), следы от плоскостей (б)

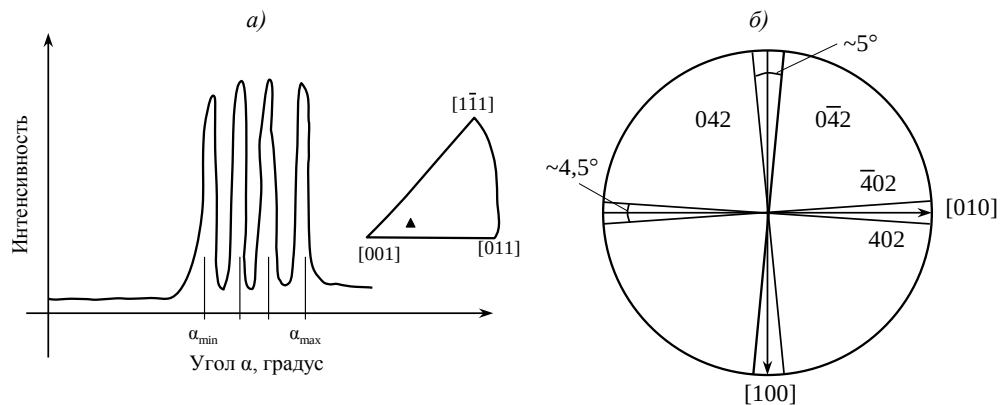


Рис. 6. Азимутальная ориентация затравки при $\beta = 15\text{--}30$ градусов и отклонении аксиальной ориентации на 5 градусов в произвольном направлении от КГО [001]: отражения (а), следы от плоскостей (б)

На рис. 6 показано появление погрешности в определении азимутальной ориентации при отклонении аксиальной ориентации на 5 градусов в произвольном направлении от КГО [001]. При съемке с быстрым вращением образца вокруг его нормали в обоих случаях возникают четыре рефлекса при углах $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$. Для определения азимутальной ориентации с минимальной погрешностью выбирают тот рефлекс, у которого величина $\Delta = |63,5^\circ - \alpha_n|$ наименьшая по абсолютной величине по сравнению с остальными тремя. Далее при медленном вращении вокруг нормали к образцу определяют максимум интенсивности данного рефлекса и наносят на рабочий торец затравки риску КГО $\langle 100 \rangle$.

В таблице представлены значения углов между α_{240} и нормалью к рабочей поверхности затравки в зависимости от величины и ориентации отклонения аксиальной ориентации затравки от направления [001] (последнее приведено в полярных координатах, где α – угол между нормалью к торцу затравки и КГО [001], β – направление отклонения нормали от КГО [001]) (рис. 7).

Величины углов $\langle\alpha_{240}\rangle$ в зависимости от величины и ориентации отклонения аксиальной ориентации затравки от направления [001]

Аксиальная ориентация затравки, градус		Углы между направлениями $\langle 420 \rangle$ и нормалью к торцу затравки, градус							
α_{001}	β_{001}	[402]	Δ	[042]	Δ	$[\bar{4}02]$	Δ	$[0\bar{4}2]$	Δ
0	0–45	63,5	<u>0</u>	63,5	<u>0</u>	63,5	<u>0</u>	63,5	<u>0</u>
5	0	58,5	5,0	63,7	<u>0,2</u>	68,5	5,0	63,7	<u>0,2</u>
5	15	58,8	4,7	62,4	<u>1,1</u>	68,4	4,9	65,0	1,5
5	30	59,3	4,2	61,2	<u>2,3</u>	68,0	4,5	66,2	2,7
5	45	60,1	<u>3,3</u>	60,1	<u>3,3</u>	67,2	<u>3,3</u>	67,2	<u>3,3</u>

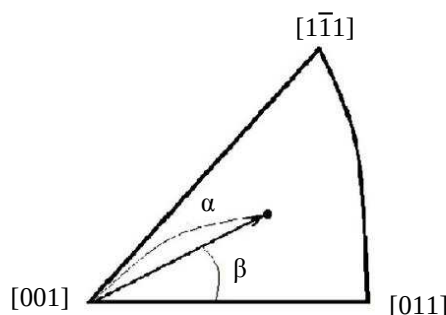


Рис. 7. Кристаллографическая ориентация затравки в стереографическом треугольнике, где α – угол между нормалью к торцу затравки и КГО [001] – от 0 до $54^{\circ}44'$; β – направление отклонения нормали от КГО [001] – от 0 до 45 градусов

В таблице подчеркнутым шрифтом отмечены рефлексы {420}, по следам которых размечается азимутальная ориентация $\langle 100 \rangle$. Разность $\Delta = |63,5^{\circ} - \alpha_n|$ данных рефлексов наименьшая по абсолютной величине по сравнению с остальными тремя отражениями от совокупности плоскостей {420}.

Разметка затравок для получения дважды ориентированной структуры отливки

Для получения дважды ориентированной структуры с ориентацией [001], на базовой поверхности монокристаллических затравок (α_{001} – не более 5 градусов), признанных годными, под бинокулярным микроскопом по рельефным признакам осей дендритов КГО [001] отмечено маркером в виде риски направление [100], как показано на рис. 8.



Рис. 8. Затравки с указанным направлением КГО [100]

Контроль КГО партии затравок, полученных из одной затравочной заготовки методом ориентированной вырезки, проводят на одной затравке из партии рентгеноструктурным методом. Годными по аксиальной ориентации считаются затравки с отклонением от заданной ориентации α_{hk} менее 5 градусов. Годными по азимутальной ориентации считаются затравки с отклонением от заданной ориентации α_{100} менее 5 градусов.

Результаты и обсуждение

Для получения монокристаллических отливок турбинных лопаток с дважды ориентированной структурой $\langle 001 \rangle$ использовали затравки с аксиальной кристаллографической ориентацией $[001]$ и разметкой азимутальной ориентации в виде риски, параллельной направлению $[100]$ на рабочем торце затравки КГО $[001]$. В пресс-форме для изготовления выплавляемой модели отливки турбинной лопатки в области, формирующей затравочную полость, нанесена риска, соответствующая положению КГО $[100]$ для лопатки.

При установке затравки в затравочную полость литейной формы для каждой лопатки в блоке совместили риску на затравке с риской на форме, т. е. установили затравку в затравочной полости рабочим торцом перпендикулярно оси Z отливки и задали азимутальную ориентацию отливке лопатки поворотом затравки до совмещения риски с заданным геометрическим направлением $[100]$ на затравке с риской на литейной форме лопатки. Далее зафиксировали затравку в форме керамической массой и провели плавку на установке для направленной кристаллизации. В результате отлита лопатка с двойным ориентированием, фрагменты которой представлены на рис. 9.

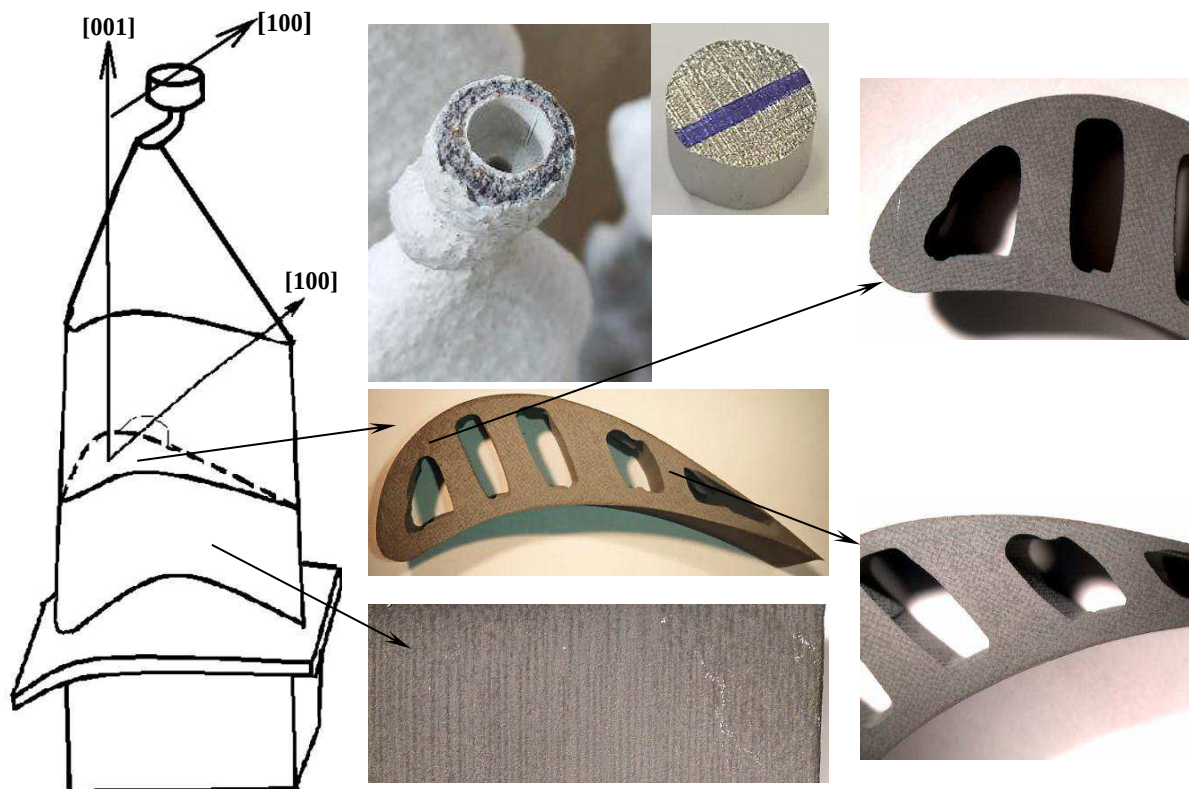


Рис. 9. Фрагменты пера монокристаллической лопатки КГО $[100]$, полученной методом двойного ориентирования и затравочного кармана керамической формы с риской для установки дважды ориентированной затравки

Заключения

Представлены способы определения азимутальной ориентации и разметки монокристаллических затравок КГО [001], полученные из сплава системы Ni–W.

Применение затравок с заданной аксиальной и азимутальной КГО позволяет получать монокристаллические отливки турбинных лопаток из никелевых жаропрочных сплавов с заданной пространственной кристаллографической ориентацией <001>.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н., Демонис И.М., Орехов Н.Г. Направленная кристаллизация жаропрочных никелевых сплавов // Технология легких сплавов. 2007. № 2. С. 60–70.
2. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Демонис И.М. Технология получения монокристаллических отливок турбинных лопаток ГТД заданной кристаллографической ориентации из ренийсодержащих жаропрочных сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 206–218.
3. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-72-103.
4. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
5. Copley S.M., Kear B.H. Temperature and orientation dependence of the flow stress of stoichiometric Ni₃Al (γ' -phase) // Materials Science and Engineering. 1972. Vol. 10. P. 87–95.
6. Светлов И.Л., Суханов Н.Н., Кривко А.И. Температурно-ориентированная зависимость характеристик кратковременной прочности, модуля Юнга и коэффициента линейного расширения монокристаллов ЖС6Ф // Проблемы прочности. 1987. № 4. С. 51–56.
7. Светлов И.Л., Епишин А.И., Кривко А.И. Анизотропия коэффициента Пуассона монокристаллов никелевого сплава // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1372–1375.
8. Кривко А.И., Епишин А.И., Светлов И.Л., Самойлов А.И. Расчет термических напряжений и термостойкость анизотропных материалов. Сообщение I // Проблемы прочности. 1989. № 2. С. 3–9.
9. Кривко А.И., Епишин А.И., Светлов И.Л., Самойлов А.И. Расчет термических напряжений и термостойкость анизотропных материалов. Сообщение II // Проблемы прочности. 1989. № 4. С. 43–48.
10. Дальнев Р.А., Светлов И.Л., Бычков Н.Г. Ориентационная зависимость термической усталости монокристаллов никелевого сплава // Проблемы прочности. 1988. № 11. С. 3–9.
11. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толорайя В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. С. 162–166.
12. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Орехов Н.Г., Остроухова Г.А. Структура и ростовые дефекты монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2005. № 55. С. 190–202.
13. Кузьмина Н.А., Лифшиц В.А., Потрахов Е.Н., Потрахов Н.Н. Сравнительный контроль структуры монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов рентгеновскими дифракционными методами «качания» и Лауэ // Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-15-25.
14. Кузьмина Н.А., Пьянкова Л.А. Контроль кристаллографической ориентации монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов методом рентгеновской дифрактометрии // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.04.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
15. Назаркин Р.М. Малогабаритные рентгеновские дифрактометры для задач структурно-фазового анализа (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-89-99.

References

1. Kablov E.N., Toloraya V.N., Demonis I.M., Orekhov N.G. Directed crystallization of heat-resistant nickel alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2007, no. 2, pp. 60–70.
2. Toloraya V.N., Kablov E.N., Demonis I.M. The technology for obtaining monocrystalline castings of turbine blades of the GTD of a given crystallographic orientation from rnis-containing heat-resistant alloys. *Foundry heat-resistant alloys. The effect of S.T. Kishkin*. Moscow: Nauka, 2006, pp. 206–218.
3. Petrushin N.V., Ospennikova O.G., Svetlov I.L. Single-crystal Ni-based superalloys for turbine blades of advanced gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.
4. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 24, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
5. Copley S.M., Kear B.H. Temperature and Orientation Dependence of the Flow Stress of Stoichiometric Ni₃Al (γ' -phase). *Materials Science and Engineering*, 1972, vol. 10, pp. 87–95.
6. Svetlov I.L., Sukhanov N.N., Krivko A.I. The temperature-oriented dependence of the characteristics of short-term strength, the youth module and the linear expansion of the ZhS6F monocrystals. *Problemy prochnosti*, 1987, no. 4, pp. 51–56.
7. Svetlov I.L., Epishin A.I., Krivko A.I. Anisotropy of the Poisson of the Nickel alloy monocrystals. *Dan USSR*, 1988, vol. 302, no. 6, pp. 1372–1375.
8. Krivko A.I., Epishin A.I., Svetlov I.L., Samoilov A.I. Calculation of thermal stresses and thermal resistance of anisotropic materials. Message I. *Problemy prochnosti*, 1989, no. 2, pp. 3–9.
9. Krivko A.I., Epishin A.I., Svetlov I.L., Samoilov A.I. Calculation of thermal stresses and thermal resistance of anisotropic materials. Message II. *Problemy prochnosti*, 1989, no. 4, pp. 43–48.
10. Dalnev R.A., Svetlov I.L., Bychkov N.G. Orientation dependence of thermal fatigue of nickel alloy monocrystals. *Problemy prochnosti*, 1988, no. 11, pp. 3–9.
11. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B., Toloraya V.N., Gavrilin O.S. Monocrystals of nickel heat-resistant alloys. Moscow: Mashinostroyeniye, 1997, pp. 162–166.
12. Toloraya V.N., Kablov E.N., Orekhov N.G., Ostroukhova G.A. The structure and growth defects of the monocrystals of nickel heat-resistant alloys. *Gorny informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2005, no. S5, pp. 190–202.
13. Kuzmina N.A., Lifshits V.A., Potrakhov E.N., Potrakhov N.N. Comparative structure control of single-crystal castings of nickel superalloys x-ray diffraction methods of oscillation and Laue. *Trudy VIAM*, 2019, no. 9 (81), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 4, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-15-25.
14. Kuzmina N.A., Pyankova L.A. Control of crystallographic orientation of monocrystalline nickel castings heat-resistant alloys by x-ray diffractometry. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 4, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
15. Nazarkin R.M. Small-sized x-ray diffractometers for structure and phase analysis purposes (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 9 (81), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 24, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-89-99.

Информация об авторах

Толорайя Владимир Николаевич, ведущий научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Остроухова Галина Алексеевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladimir N. Toloraya, Leading Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Galina A. Ostroukhova, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 01.07.2021; получена после доработки 10.01.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 10.01.2022.

The article was submitted 01.07.2021; received in revised form 10.01.2022; approved and accepted for publication after reviewing 10.01.2022.

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-14-30

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТОВ ИЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Cu–Mg

А.А. Селиванов¹, Е.А. Ткаченко¹, В.В. Бабанов¹, А.И. Асташкин¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Приведены результаты исследования качества поверхности обшивочных листов из сплавов типа Д16ч. Методами металлографического и фрактографического анализов показано, что к появлению пузырей в исследованных листах приводит наличие внутренних поверхностей раздела (в виде пор в основе листов и плакировке), а также дефектных участков некачественной сварки плакировки и основы листа, в которые в процессе нагревов, проводимых при их изготовлении и термической обработке, диффундирует водород, растворенный в металле или образующийся на поверхности листов при реакции алюминия с парами воды. Выявлена тенденция к снижению относительного удлинения в листах с поверхностными пузырями по сравнению с листами без дефектов.

Ключевые слова: поверхностные дефекты листов, пузыри, содержание водорода, газовая пористость, механические свойства

Для цитирования: Селиванов А.А., Ткаченко Е.А., Бабанов В.В., Асташкин А.И. Исследование качества поверхности листов из сплавов системы Al–Cu–Mg // Труды «ВИАМ». 2022. № 8 (114). Ст. 02. URL: <http://www.jornal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-14-30.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE SURFACE QUALITY OF SHEETS MADE OF ALLOYS OF THE Al–Cu–Mg SYSTEM

A.A. Selivanov¹, E.A. Tkachenko¹, V.V. Babanov¹, A.I. Astashkin¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article presents the results of a study of the surface quality of cladding sheets made of alloys of the D16ch type. Methods of metallographic and fractographic analyzes have shown that the appearance of bubbles in the investigated sheets is caused by the presence of internal interfaces (in the form of pores in the base of sheets and cladding), as well as defective areas of poor-quality welding of the cladding and production and heat treatment of sheets, diffuses hydrogen dissolved in the metal or formed on the surface of the sheets during the reaction of aluminum with water vapor. A tendency towards a decrease in the relative elongation in sheets with surface bubbles compared to sheets without defects was revealed.

Keywords: surface defects of sheets, bubbles, hydrogen content, gas porosity, mechanical properties

For citation: Selivanov A.A., Tkachenko E.A., Babanov V.V., Astashkin A.I. Investigation of the surface quality of sheets made of alloys of the Al–Cu–Mg system. Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 02. Available at: <http://www.jornal.viam.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-14-30.

Введение

Высокий уровень технического совершенства современных авиационных конструкций (весовой эффективности, надежности и ресурса) при эксплуатации достигается не только благодаря использованию материалов с повышенными характеристиками прочности, усталостной долговечности и коррозионной стойкости, но также и обеспечению высокого уровня стабильности свойств авиационных материалов [1–7], в том числе путем существенного ограничения количества металлургических дефектов в используемых полуфабрикатах из алюминиевых сплавов.

Для таких полуфабрикатов, как обшивочные листы из сплавов типа Д16, особенно существенное влияние на их эксплуатационные характеристики оказывает качество поверхности, в том числе, поверхностные дефекты [8].

Типичными дефектами на поверхности листов из алюминиевых сплавов являются «пузыри» [9, 10]. Известны основные причины, приводящие к образованию пузырей на поверхности листов, – это, прежде всего, повышенное газосодержание и пористость слитков [11, 12], включения воздуха или смазочных материалов, попадающих внутрь металла при деформации, а также влажность насыщенного воздуха в атмосфере цехов [10, 11].

Существенное совершенствование металлургического оборудования и технологических процессов изготовления полуфабрикатов, осуществленное в последние годы, позволяет сократить количество металлургических дефектов благодаря устранению причин их появления [4, 13].

С целью уточнения причин появления указанного дефекта, обнаруженного на поверхности обшивочных листов, изготовленных на металлургических заводах, в последние годы проведено исследование, результаты которого изложены в данной статье.

Материал и методы

Материалом для исследований служили листовые образцы, отобранные от нескольких партий обшивочных холоднокатаных листов толщиной от 1 до 4 мм из сплавов 1163-РДТВ, 1163-РДМВ, 1163-АТВ, Д16ч.-АТВ, Д19ч.-АМВ со множественными поверхностными дефектами в виде пузырей. Листы изготовлены в производственных условиях металлургических заводов по серийной технологии, включающей литье, гомогенизацию, резку слитков, фрезерование слябов, изготовление планшет из сплавов АД1 или АД35, плакирование слябов, горячую прокатку, смотку полосы в рулон, отжиг горячекатаных рулонов, холодную прокатку, отжиг подката, окончательный отжиг рулонов, резку рулона на листы, окончательный отжиг листов (в состоянии М) или закалку листов и правку их растяжением (в состоянии Т) [10].

Химический состав сплавов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 5100 ICP-OES по методикам МИ 1.2.051–2013, МИ 1.2.068–2015 и МИ 1.2.064–2014.

Определение содержания водорода в слитках по твердой пробе осуществляли по ГОСТ 21132.1–81.

Содержание водорода в образцах, отобранных из зон, содержащих пузыри, и зон, свободных от этих дефектов, определяли на газоанализаторе RHEN602 фирмы Лесо, работа которого основывается на методе нагрева в токе инертного газа-носителя. Измерение содержания водорода в данном приборе основано на изменении теплопроводности в кондуктометрической ячейке под воздействием водородсодержащей газовой смеси. Для анализа использовали нестандартные образцы размером 8×20 мм с незащищенной поверхностью для сохранения дефектов. Перед проведением испытаний

образцы обезжиривали в соответствии с методикой измерений. Согласно этой методике, в результате анализа учитывали только растворенный водород.

Исследование микроструктуры проводили на металлографическом микроскопе Olympus GX-51 по методике МР 21-31–85.

Фрактографический анализ поверхности листов, плакировки и изломов проведен с применением электронного сканирующего микроскопа, рентгеноспектральный микроанализ – на микроскопе EVO MA 10 фирмы Carl Zeiss по методике РД 50-672–88.

Механические свойства при растяжении (σ_b , $\sigma_{0,2}$, δ) при температуре 20 °С определяли на машине Zwich/Roel по ГОСТ 11701–84.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты исследования

Анализ вида дефектов и определение газосодержания в листах

На поверхности листовых образцов толщиной от 1 до 4 мм на лицевой стороне имелись дефекты в виде вспучивания поверхности – так называемые «пузыри» (рис. 1). Расположение, форма и размеры наблюдаемых пузырей разнообразны: как правило, они имеют овальную форму (линейные размеры от 0,5 до 4 мм), несколько вытянуты в направлении прокатки и расположены группами (рис. 1, а, б) или строчечно (рис. 1, в). Мелкие пузыри беспорядочно расположены по поверхности листа и имеют размеры 0,5–2 мм (рис. 1, г, д). Наблюдаются также единичные дефекты на плакировке в виде пузырей (рис. 1, е) и следы от сплюснутых при прокатке листов крупных пузырей размером >5 мм, а также трещины и разрывы в плакировке (рис. 1, ж, з).

Следует отметить, что все исследованные листы по общей площади пузырей на 1 м² поверхности не соответствуют требованиям нормативной документации – ОСТ1 90070–92.

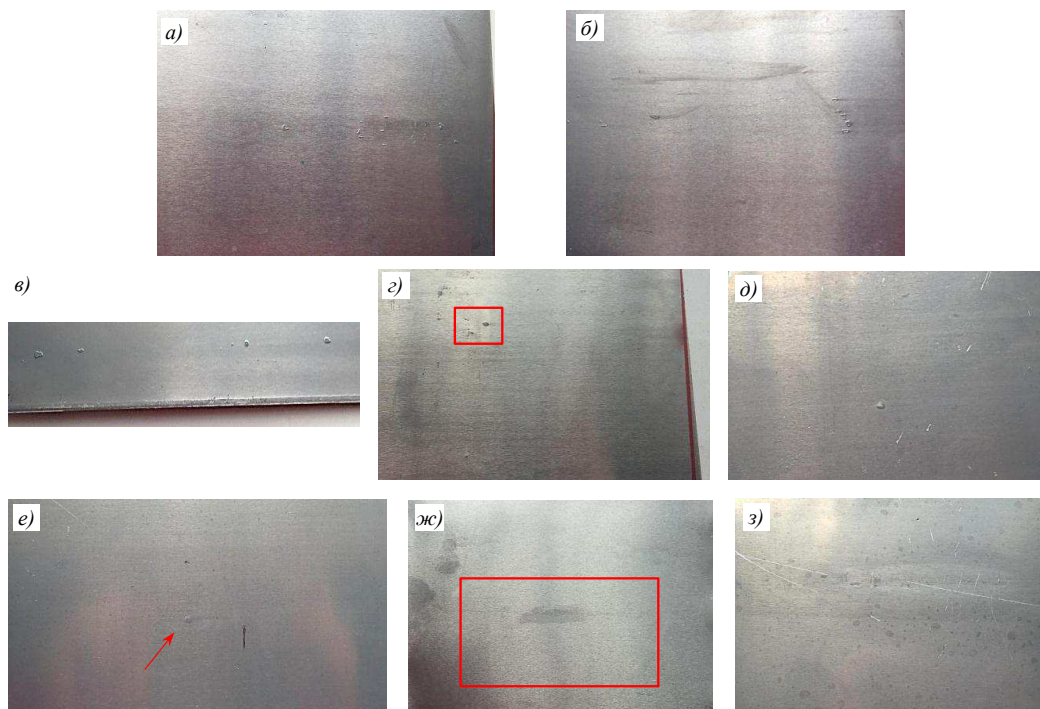


Рис. 1. Внешний вид типичных дефектов типа «пузырей» на поверхности исследованных плакированных листов толщиной 2,5–4,0 мм из сплавов 1163 (а–в, е–з), Д16ч. (д) и Д19ч. (г) в отожженном и термоупрочненном состояниях: а, б – групповое расположение; в – строчечное; г – беспорядочное; д, е – единичные пузыри; ж – трещина и разрыв; з – сплюснутые пузыри

Как видно из представленных в табл. 1 и 2 данных, слитки для основы и плакировки, из которых изготовлены исследуемые листы, по химическому составу и содержанию водорода соответствуют требованиям нормативной документации. Однако следует отметить, что по содержанию водорода в слитках исследуемые полуфабрикаты можно разделить на две группы. В первой группе содержание водорода находится на верхнем пределе: 0,23–0,35 см³ на 100 г металла, а в слитках второй группы содержание водорода существенно меньше: 0,083–0,181 см³ на 100 г металла. При исследовании листовых образцов с дефектами проведено определение содержания водорода в образцах, отобранных из зон, содержащих пузыри, и зон, свободных от этих дефектов.

Таблица 1

Химический состав слитков для плакировки

Сплав	Содержание элементов, % (по массе)								Содержание водорода, см ³ /100 г Ме
	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ti	Zn	Cr	
АД1	0,009–0,01	0,013–0,02	0,007–0,012	0,26–0,270	0,110–0,14	0,09–0,100	0,023–0,1	–	0,146–0,25
АД35	0,04–0,049	0,850–0,90	0,60–0,7	0,2–0,3	0,920–1,0	0,04–0,05	0,044–0,09	0,010–0,024	0,187–0,25
АД1 (ГОСТ 4784–2019)	0,02	0,005	0,025	≤0,3	≤0,3	≤0,1	≤0,1	–	–
АД35 (ГОСТ 4784–2019)	≤0,1	0,8–1,4	0,5–0,9	≤0,5	0,8–1,2	≤0,15	≤0,2	–	–

Установлено (табл. 3), что содержание растворенного водорода в материале листов составляет от 0,31 до 0,78 см³ на 100 г металла. Это существенно больше содержания водорода в исходных слитках (табл. 1 и 2) и в 1,5–3 раза превышает допустимое по ОСТ1 90070–92 и ТУ1-801-006–2011, а также значительно больше содержания водорода в металле, причем, как правило, в зонах скопления пузырей на поверхности листов отмечается более высокое содержание растворенного водорода по сравнению с зонами, свободными от пузырей на поверхности.

Таблица 3

Содержание водорода в исследованных листах в закаленном (Т) и отожженном (М) состояниях

Сплав, состояние	Толщина листа, мм	Зона отбора образцов из листа	Содержание водорода, см ³ /100 г Ме (% (по массе))
1163-АТВ, Д16ч.-АТВ, 1163-РДТВ	2,5–4,0	С пузырями	0,40–0,62 (0,000036–0,000055)
		Без пузырей	0,31–0,55 (0,000028–0,000049)
1163-АМВ, 1163-РДМВ, Д19ч.-АМВ	3,0–4,0	С пузырями	0,72–0,78 (0,000641–0,000069)
		Без пузырей	0,57–0,66 (0,000051–0,000059)

Таблица 2

Химический состав слитков из сплавов 1163, Д16ч. и Д19ч., используемых для изготовления горячекатаных рулонов

Условный номер группы	Сплав	Количество плавок	Содержание элементов, % (по массе)								Содержание водорода, см ³ /100 г Me
			Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ni	Ti	Zn	
1	1163	11	4,2–4,4	1,2–1,4	0,52–0,56	0,07–0,1	0,04–0,1	0,01	0,04–0,05	<0,1	0,23–0,25
	Д16ч.	1	4,67	1,63	0,54	0,25	0,15	0,02	0,07	<0,1	0,35
2	1163	6	4,16–4,22	1,38–1,54	0,57–0,61	0,12–0,15	0,05–0,11	0,009–0,016	0,043–0,046	0,01–0,014	0,083–0,124
	Д19ч.	2	4,04–4,09	1,95–1,96	0,55	0,24	0,06–0,09	0,015	0,058–0,063	0,026–0,048	0,091–0,181
Требования по ОСТ 1 90048–90	1163		3,8–4,5	1,2–1,6	0,4–0,8	≤0,15	≤0,1	≤0,05	0,01–0,07	≤0,1	≤0,25
	Д16ч.		3,8–4,9	1,2–1,8	0,3–0,9	≤0,3	≤0,2	≤0,05	≤0,1	≤0,1	≤0,35
	Д19ч.		3,8–4,3	1,7–2,3	0,4–0,9	≤0,3	≤0,2	0,0002–0,005 Be	≤0,1	≤0,1	≤0,35

Сопоставление данных по количеству водорода в исходных слитках (табл. 1 и 2) и листах после окончательного отжига или закалки (табл. 4) позволяет сделать вывод о влиянии длительных технологических нагревов при деформации, отжиге и упрочняющей термической обработке листов на содержание в них водорода. Об этом свидетельствует более высокое содержание водорода в отожженных листах ($0,57\text{--}0,78\text{ см}^3$ на 100 г Ме), которые находились более длительное время (10–14 ч) в процессе нагрева при температуре $350\text{--}420\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержки и охлаждения по сравнению с закаленными листами ($0,40\text{--}0,62\text{ см}^3$ на 100 г Ме), у которых время воздействия температуры $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ не превышает 1 ч, а также со слитками – содержание водорода $0,080\text{--}0,34\text{ см}^3$ на 100 г Ме. Следует отметить, что материал листов подвергается длительным технологическим нагревам, предшествующим термической обработке, а также горячей прокатке и отжигу горячекатаных рулонов, однако продолжительность этих нагревов для закаленных и отожженных листов одинакова.

Таблица 4

Режимы термической обработки исследованных листов [14]

Сплав, состояние	Вид термообработки	Фактическое время нагрева, ч	Режим выдержки		Фактическое время охлаждения	Общее время нагревов при термообработке, ч
			Температура, $^{\circ}\text{C}$	Продолжительность, ч		
1163-АТВ, Д16ч.-АТВ, 1163-РДТВ	Закалка	0,5	492–500	0,25	1,5 с	0,75
1163-АМВ, 1163-РДМВ, Д19ч.-АМВ	Отжиг	6–8	380–420	0,5	5,5–7,5 ч	6,5–8,5

Увеличение содержания водорода в листах в процессе нагревов, проводимых при их изготовлении и термической обработке, может быть связано с процессами диффузии и растворения в металле водорода, образующегося на поверхности листов при реакции алюминия с парами воды [11].

Металлографический анализ

Микрошлифы для исследований вырезали при помощи комплекса пробоподготовки для металлофизических исследований фирмы Struers с шириной реза 0,2 мм, что позволило обеспечить необходимую локальность отбора образцов для исследования структуры в зоне пузырей.

Исследование проводили на микрошлифах как без травления, так и после воздействия реактива Келлера.

Типичный вид микроструктуры и дефектов в исследуемых листах из сплавов 1163-РДТВ (АМВ), Д19ч.-АМВ, Д16ч.-АТВ в зоне пузырей представлен на рис. 2 и 3. В структуре всех исследованных образцов отмечается наличие пористости как в плакирующем слое, так и в основе листов (рис. 2, а–е). Круглая форма пор свидетельствует об их формировании в процессе термической обработки листов (рис. 2, г). Поры, наследуемые из слитков при прокатке, сплющиваются и приобретают вытянутую форму (рис. 2, д). В отдельных образцах обнаружены дефектные участки некачественной сварки плакировки и основного металла (рис. 2, ж, з). Дефект плакировки в виде разрыва и трещины в плакировке в зоне деформированных при прокатке пузырей (изображенных на рис. 1, ж) приведен на рис. 2, к.

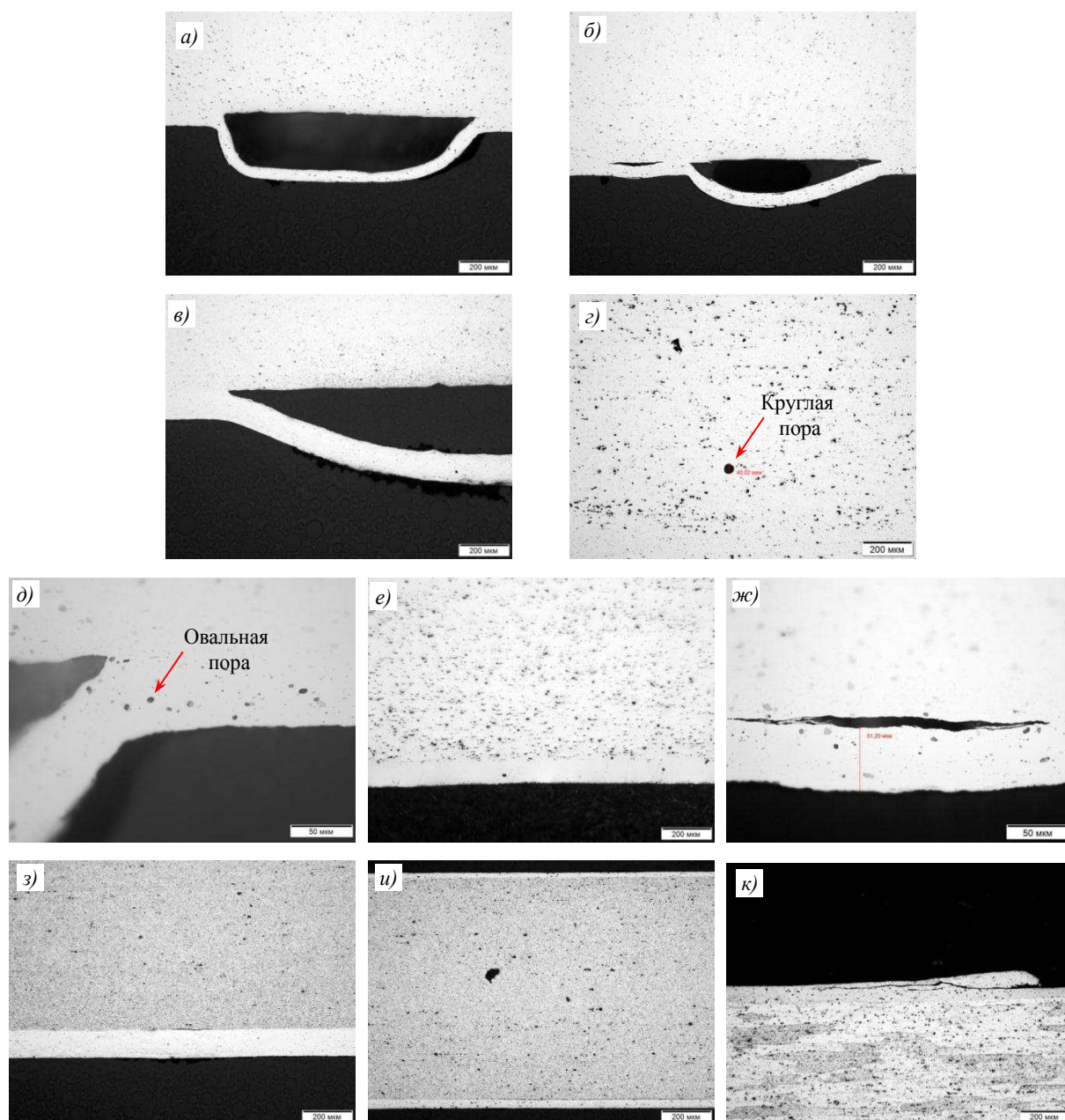


Рис. 2. Микроструктура типичных дефектов в поперечном сечении листов толщиной 2,5–4,0 мм из сплавов 1163 (а–д, з–к) и Д19ч. (е) (без травления): а–в – пузыри; г – поры в основе листа; д – поры в плакирующем слое; е – поры в основе и плакирующем слое; ж, з – несправ свар плакирующего слоя к основе листа; и – поры в основе листа и несправ плакирующего слоя; к – разрыв и трещина в плакировке (травление реактивом Келлера)

Отмеченное ранее различие по содержанию водорода в слитках (табл. 1 и 2) не привело к заметному влиянию на количество и размеры пузырей на поверхности закаленных или отожженных исследованных листов.

Для выявления зеренной структуры в листах, полученных в отожженном состоянии (М), заготовки для микрошлифов подвергали закалке. Все исследованные листы имеют зеренную структуру, типичную для листов из сплавов типа дюралюмин (рис. 3, а–г). Средний размер зерна в основе листов в плоскости прокатки не превышает 200 мкм, что соответствует требованиям ТУ1-801-006-2011 и ОСТ1 90070-92.

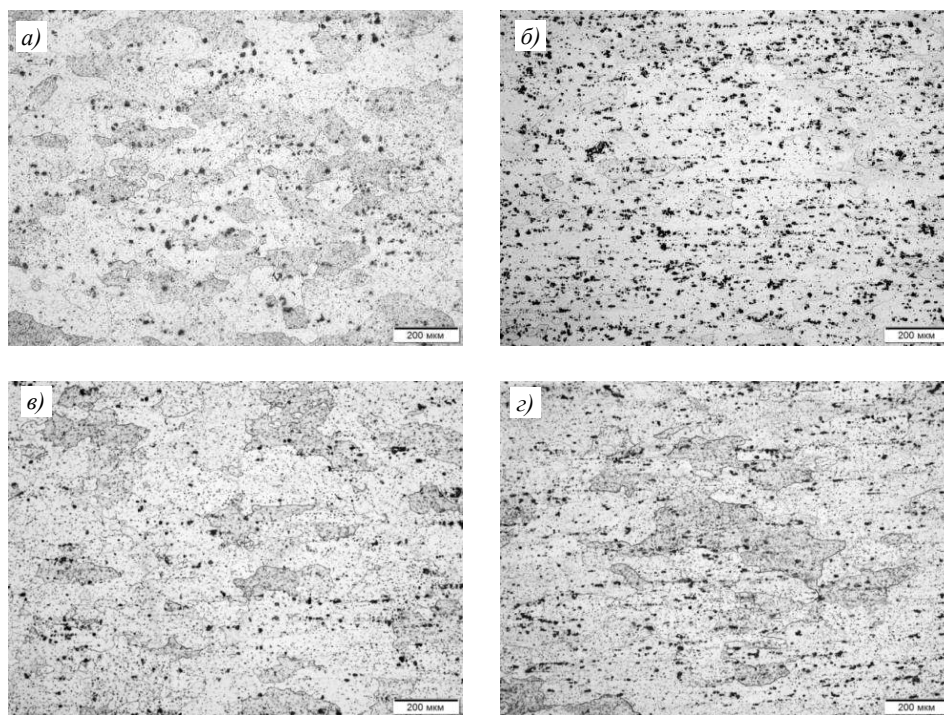


Рис. 3. Типичная микроструктура исследованных листов толщиной 1–4 мм из сплавов 1163-РДМР (а, в, з) и Д19ч.-АМВ (б) в плоскости прокатки (травление реактивом Келлера)

Фрактографический анализ

Фрактографическому анализу подвергали поверхность листов в зонах с дефектами, а также поверхность изломов, искусственно полученных в этих зонах.

При разрезке через дефектную область с пузырями листов толщиной 4 мм из сплава 1163-РДМВ произошло частичное отделение плакирующего слоя от поверхности листа (рис. 4, а, б). Исследование показало, что внутренняя поверхность плакирующего слоя ровная, не содержит следов присутствия каких-либо включений (рис. 4, в). Под слоем плакировки на поверхности листа наблюдаются равномерно распределенные частицы размером 1,5–2 мкм. Рентгеноспектральным микроанализом установлено, что это частицы на основе меди, входящей в состав сплава (рис. 4, з–е). В трещине по плакирующему слою (выделенный фрагмент на рис. 4, б) также наблюдается ровная поверхность с равномерно распределенными частицами на основе меди (рис. 4, ж, з). На поверхности листа присутствуют углубления, предположительно образовавшиеся в результате деформирования в ходе прокатки имеющих в структуре материала несплошностей типа газовых пор (рис. 5). Скоплений каких-либо инородных включений (следов эмульсии, смазки и т. п.) под поверхностью пузырей не выявлено.

На поверхности листовых образцов толщиной 4 мм из сплава 1163-АМВ кроме пузырей наблюдаются трещины в плакирующем слое, показанные стрелками (рис. 6, а, б). В трещинах просматривается поверхность листа со следами пластической деформации (рис. 6, в–е). В спектрограммах, снятых с таких участков, наблюдаются только элементы, входящие в состав сплава, и пики О и С слабой интенсивности (рис. 6, ж). Встречаются также участки с равномерно распределенными частицами размером 1–2 мкм (рис. 6, з, и). В спектрограммах, снятых с этих частиц, присутствуют пики меди повышенной интенсивности (рис. 6, к), по-видимому, соответствующие вторичным частицам S-фазы, типичным для сплавов типа 1163, аналогично результатам, приведенным на рис. 4, з, д.

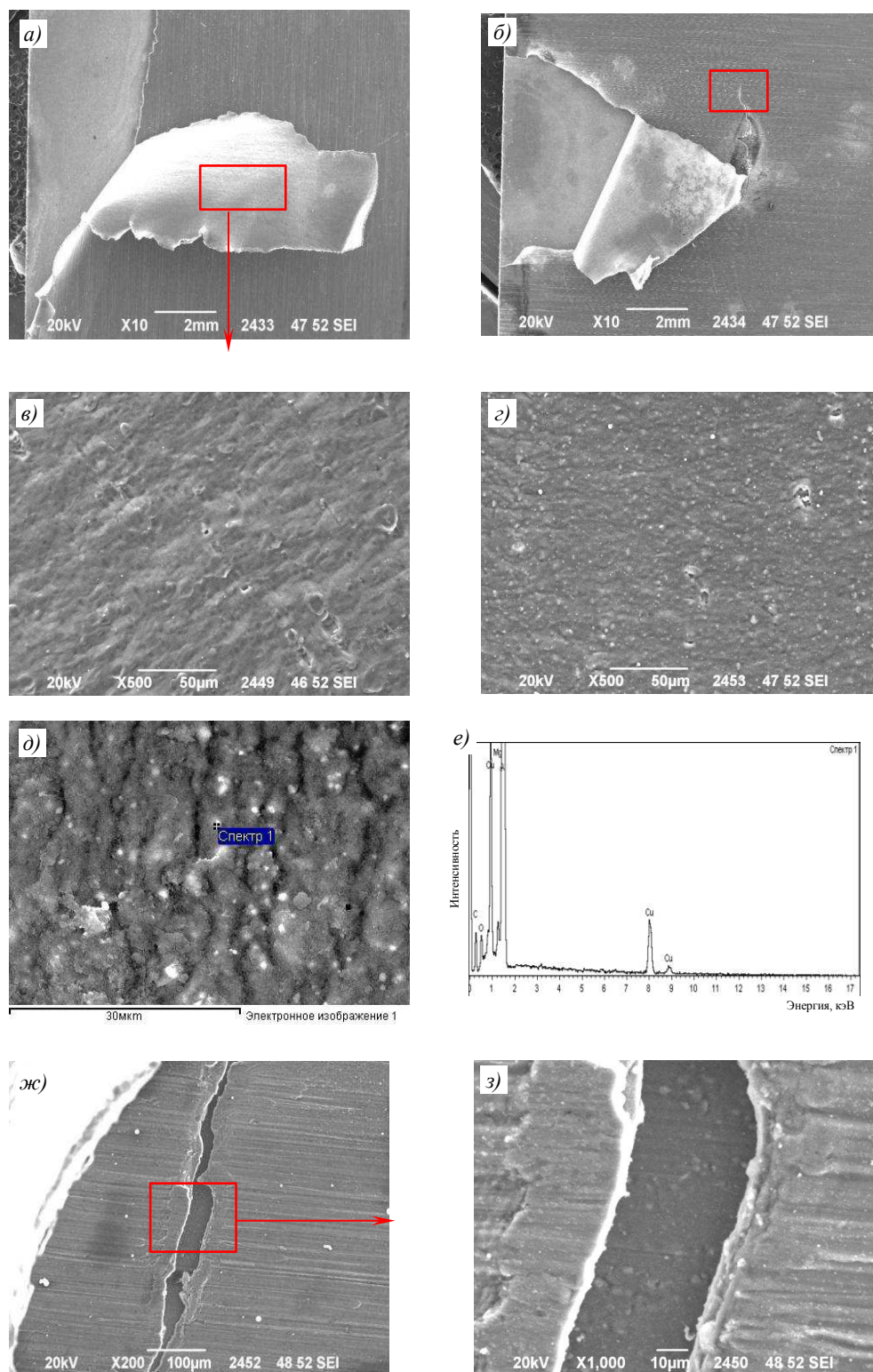


Рис. 4. Вид поверхности образца из листа толщиной 4 мм сплава 1163-РДМВ: а, б – отделение плакирующего слоя от поверхности листа; в – внутренняя поверхность плакирующего слоя; г – поверхность под плакирующим слоем; д – частицы на поверхности под плакирующим слоем; е – спектрограмма, снятая с частиц; ж – трещина в плакирующем слое (выделенный фрагмент); з – вид поверхности под плакирующим слоем

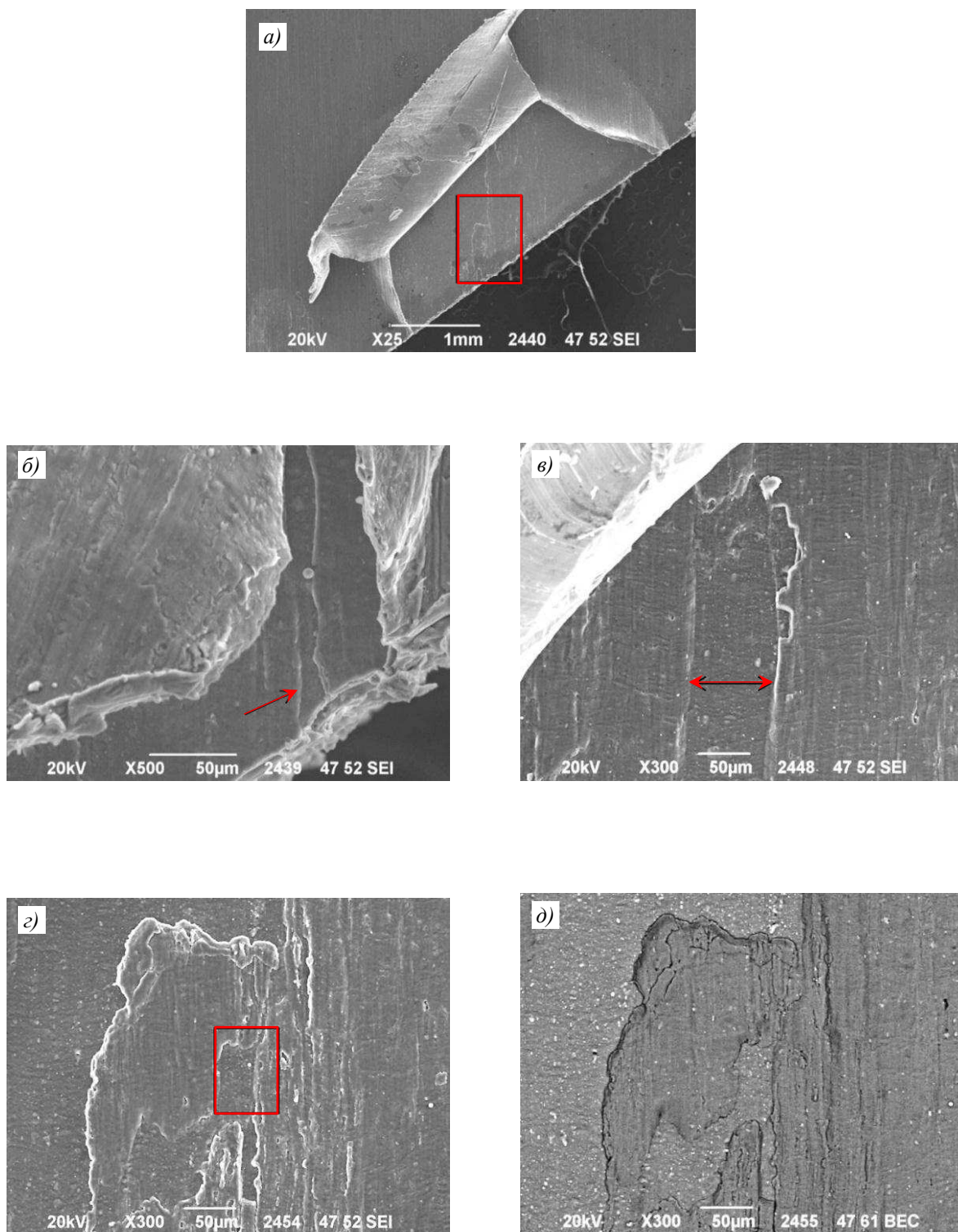


Рис. 5. Строение поверхности образца из листа толщиной 4 мм сплава 1163-РДТВ: а – вид пузыря с отделившимся плакирующим слоем; б–в – углубления на поверхности листа под плакирующим слоем; д – углубление в участке, выделенном на рис. 5, а (режим COMPO)

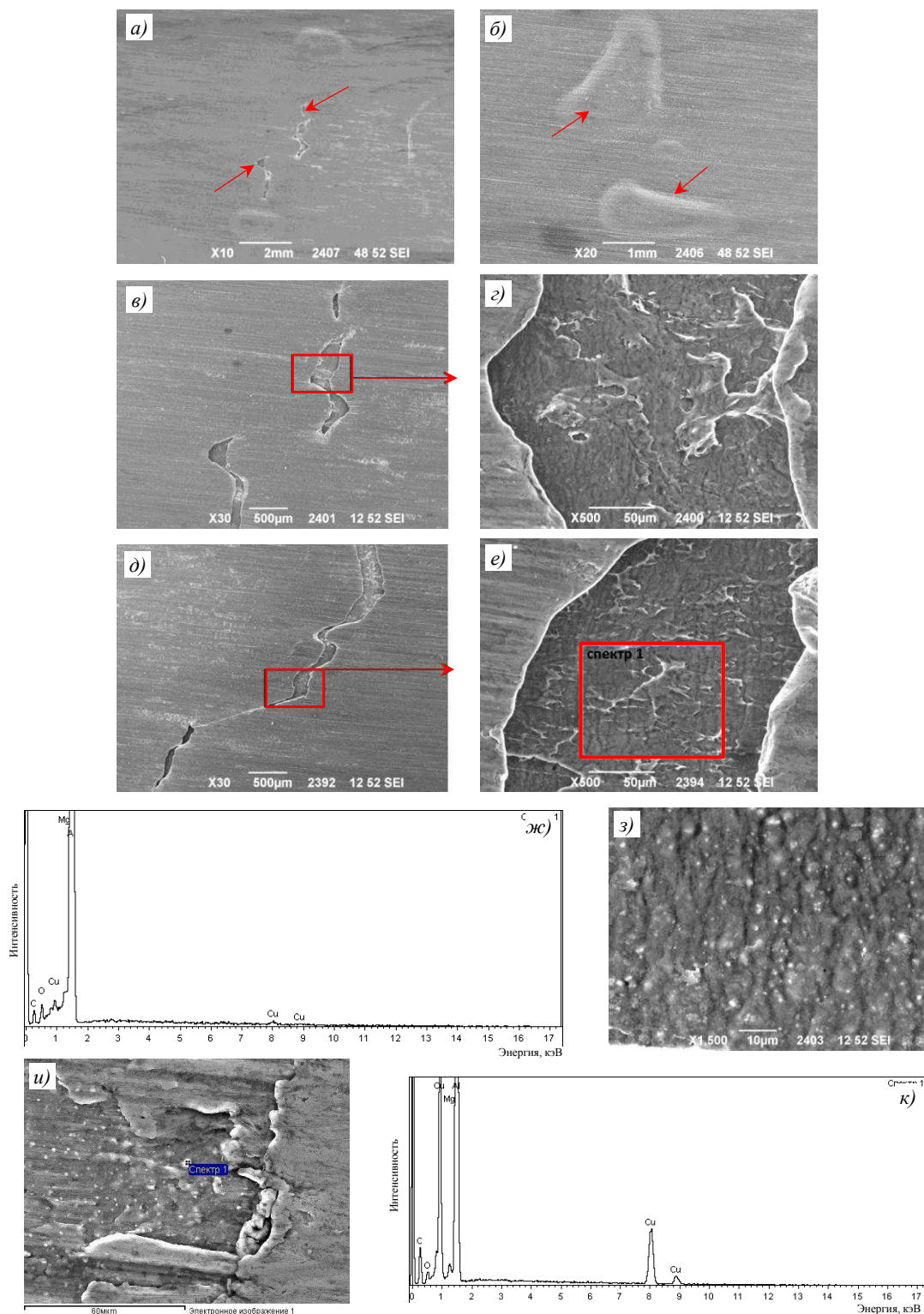


Рис. 6. Строение поверхности образца из листа толщиной 4 мм сплава 1163-АМВ: а, б – трещины и дефекты типа «пузырь» на поверхности (показаны стрелками); в–д – трещины и вид поверхности листа в трещинах; е – участок поверхности в трещине, с которого снята спектрограмма; ж – спектрограмма, снятая с выделенного участка; з, и – частицы под плакирующим слоем; к – спектрограмма, снятая с частицы на рис. 6, и

На листовых образцах из сплава 1163-РДТВ толщиной 3,5 мм (рис. 7) и толщиной 4 мм (рис. 8) и листа толщиной 4 мм из сплава Д16ч.-АТВ (рис. 9) через поверхностные дефекты в виде пузырей получены искусственные изломы [15, 16]. Общий вид изломов приведен на рис. 7, *а*; 8, *а, б* и 9, *а, б*. В области пузырей наблюдается отделение плакирующего слоя от поверхности листов. На поверхности листов под плакирующим слоем присутствуют следы деформации (в отличие от листов в состоянии М), скоплений медьсодержащих частиц не наблюдается (рис. 7, *б*; 8, *в* и 9, *в*). На внутренней поверхности плакирующего слоя в образцах из сплава 1163-РДТВ (рис. 8, *з*, выделенный участок 2 на рис. 8, *б*), а также из сплава Д16ч.-АТВ (рис. 9, *з*, выделенный участок на рис. 9, *б*) наблюдаются углубления, по-видимому, образовавшиеся при деформации внутренних пор в ходе прокатки. Изломы имеют вязкое ямочное строение, типичное для алюминиевых сплавов (рис. 7, *в, г*; 8, *д, е* и 9, *д, е*). Помимо ямок в изломе присутствуют поры (рис. 7, *д, е*), характеризующиеся сглаженным рельефом (рис. 8, *ж, з*). В изломе также присутствуют участки со сглаженным рельефом, вторичные трещины и поры (рис. 9, *ж-и*).

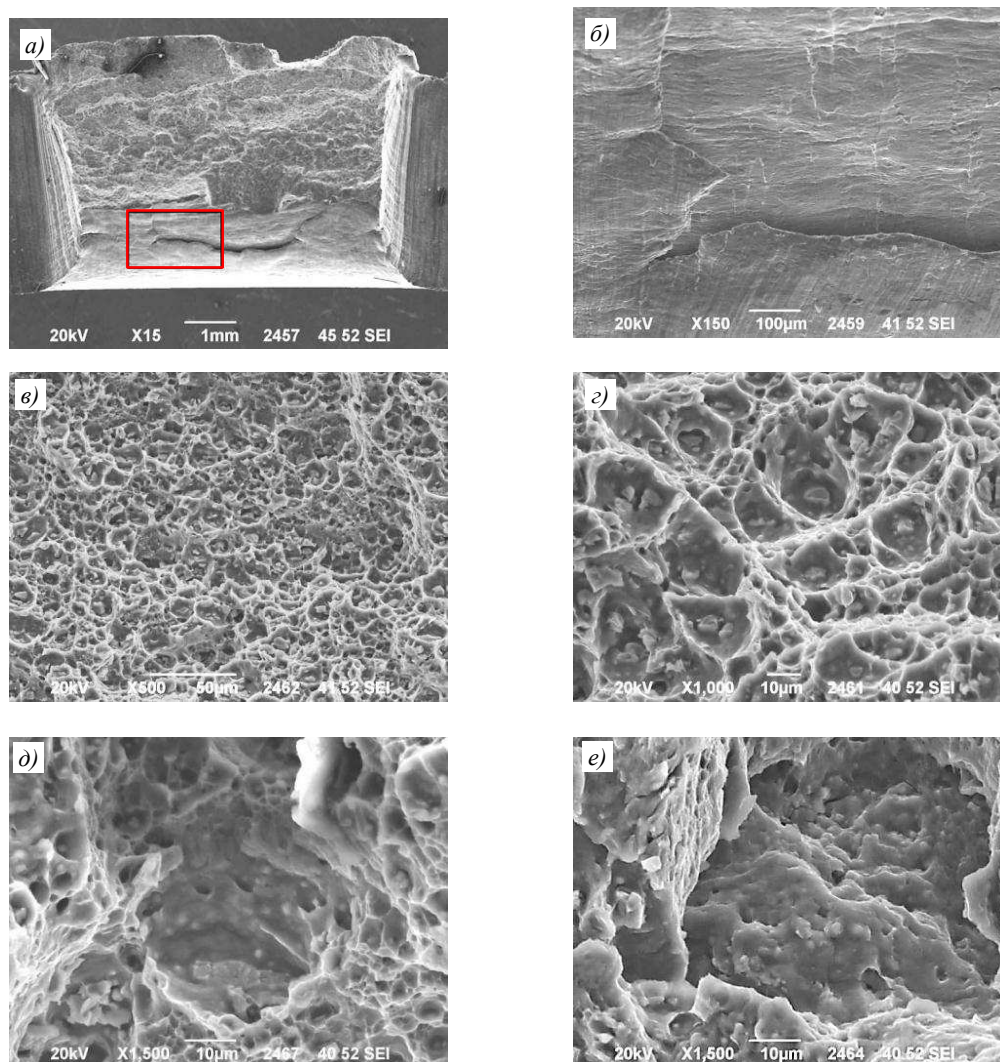


Рис. 7. Строение излома образца из листа толщиной 3,5 мм сплава 1163-РДТВ: *а* – общий вид излома с выделенным дефектом плакирующего слоя; *б* – отделение плакирующего слоя от поверхности листа (выделенный участок на рис. 7, *а*); *в, г* – вязкий ямочный рельеф; *д, е* – поры в изломе

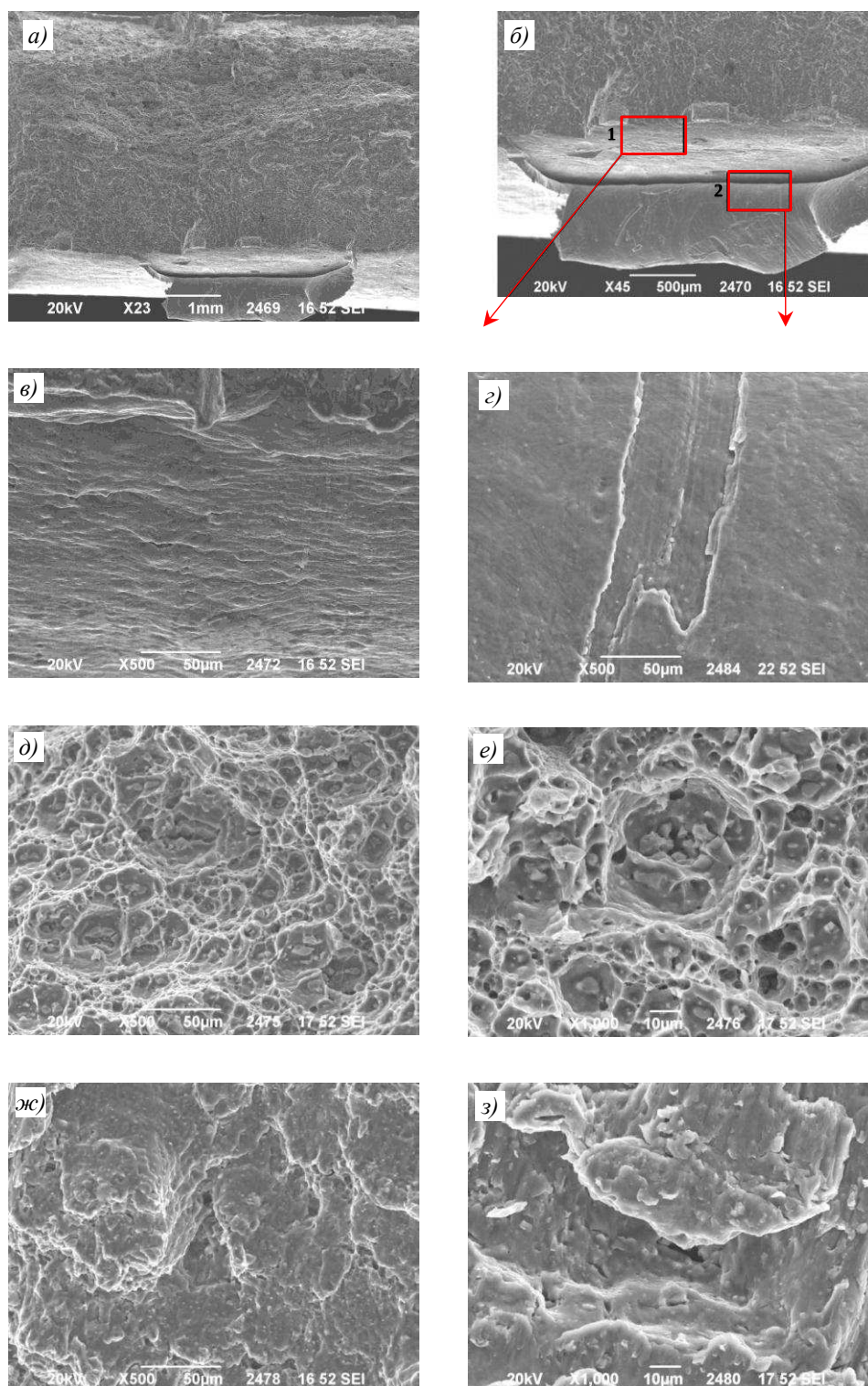


Рис. 8. Строение излома образца из листа толщиной 4 мм сплава 1163-РДТВ: а – общий вид излома с дефектом плакирующего слоя; б – область дефекта с выделенными зонами 1 и 2; в – поверхность листа в выделенной зоне 1; г – углубление в поверхности плакирующего слоя в выделенной зоне 2; д, е – вязкий ямочный рельеф; ж, з – участки излома со сглаженной поверхностью

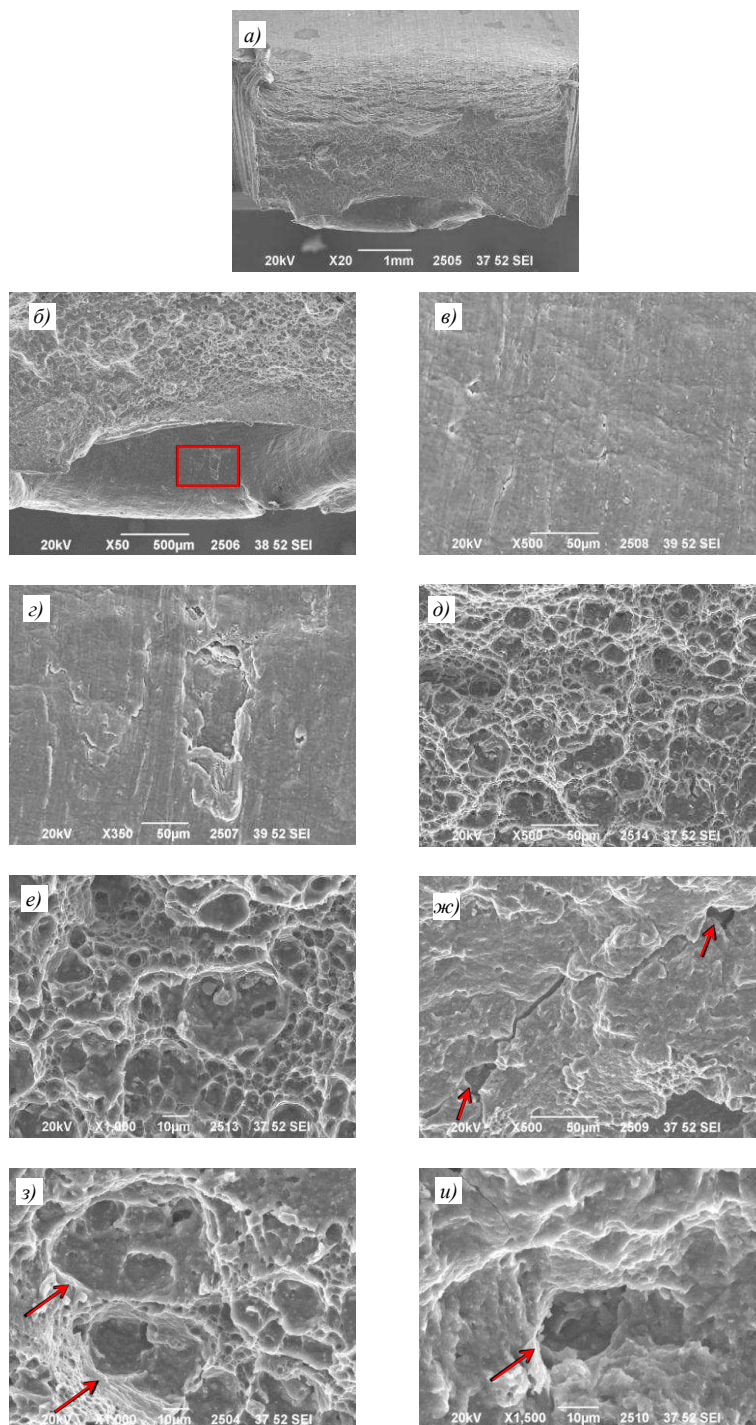


Рис. 9. Строение излома и поверхности образца из листа толщиной 4 мм сплава Д16ч.-АТВ: а – общий вид излома с дефектом плакирующего слоя; б – область дефекта с выделенным участком; в – внутренняя поверхность плакирующего слоя; г – углубление в поверхности плакирующего слоя в выделенном участке; д, е – вязкий ямочный рельеф; жс – участок излома со сглаженной поверхностью, поры (показаны стрелками), вторичная трещина; з, и – поры в изломе (показаны стрелками)

Механические свойства листов

Как видно из данных табл. 5, наличие поверхностных дефектов типа пузырей не привело к ухудшению прочностных свойств исследованных листов толщиной 2,5–4,0 мм из сплавов 1163-РДТВ и 1163-АТВ, однако прослеживается тенденция

к снижению характеристик пластичности листов с более высоким содержанием водорода, при этом по фактическим значениям механические свойства соответствуют требованиям ТУ1-801-006-2011 и ОСТ1 90070-92.

Таблица 5

Механические свойства листов толщиной 2,5–4,0 мм из сплава 1163

Состояние образца	Толщина листа, мм	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	Содержание водорода, см ³ /100 г Ме
РДМВ	4,0	$\frac{80-90}{86}$	$\frac{190-195}{192}$	$\frac{24,0-24,0}{24,0}$	0,57–0,66
	3,0	$\frac{80-85}{83}$	$\frac{180-185}{183}$	$\frac{21,5-22,0}{22,0}$	0,72–0,78
РДТВ	3,5	$\frac{310-310}{310}$	$\frac{450-455}{455}$	$\frac{22,0-22,5}{22,0}$	0,40–0,52
	3,5	$\frac{320-325}{322}$	$\frac{460-465}{460}$	$\frac{23,5-24,0}{23,5}$	0,31–0,37
	2,5	$\frac{310-310}{310}$	$\frac{440-450}{455}$	$\frac{20,0-22,0}{21,0}$	0,40–0,45
АТВ	4,0	$\frac{310-310}{310}$	$\frac{450-455}{450}$	$\frac{20,5-23,0}{21,0}$	0,42–0,55
Требования по ТУ1-801-006-2011	1163-РДМВ	≤95	145–235	≥12,0	≤0,25
	1163-РДТВ	≥275	≥425	≥15,0	
Требования по ОСТ1 90070-92	1163-АТВ	≥275	≥425	≥11,0	

Обсуждение и заключения

На основании проведенного методами металлографического, фрактографического и газового анализов всестороннего исследования образцов из листов толщиной от 1 до 4 мм сплавов 1163-РДТВ (РДМВ), 1163-АМВ, Д16ч.-АТВ, Д19ч.-АМВ с дефектами структуры в виде пузырей на поверхности, а также результатов определения механических свойств при испытаниях на растяжение, можно сделать следующие заключения.

Все исследованные листовые образцы, независимо от сплава и типа плакировки, имеют аналогичные дефекты.

Наряду с дефектами типа пузырей установлены другие основные дефекты структуры листов из сплавов 1163-РДТВ (РДМВ), Д16ч.-АТВ, Д19ч.-АМВ:

- пористость с размером пор 10–40 мкм, как в основном металле, так и в плакировке исследованных листов;
- дефектные участки некачественной сварки плакировки и основного металла в отдельных образцах;
- трещины в плакирующем слое в зоне пузырей;
- углубления на поверхности листов, предположительно образовавшиеся в результате деформирования при прокатке имеющихся в структуре материала несплошностей типа газовых пор.

В исходных слитках содержание водорода соответствует требованиям ОСТ1 90070-92 и составляет, см³ на 100 г металла:

- от 0,08 до 0,24 – в сплаве 1163-РДТВ (РДМВ);
- 0,34 – в сплаве Д16ч.-АТВ;
- 0,09–0,18 – в сплаве Д19ч.-АМВ.

В листовых образцах содержание водорода не соответствует требованиям ТУ1-801-006-2011 и ОСТ1 90070-92 и составляет от 0,31 до 0,78 см³ на 100 г металла, т. е. в 1,5–3 раза больше, чем в слитках.

Анализ формы пор в листах и данных по содержанию водорода в слитках и листах, определенному при газовом анализе, свидетельствует как о наличии пор

в исходных слитках (поры вытянуты в направлении деформации), так и об образовании пор из дефектов структуры при прокатке или отжиге на металлургическом заводе (равноосные поры, непривар плакировки к основе листа).

Механические свойства и средний размер зерна в основном металле исследованных листовых образцов соответствуют требованиям ТУ1-801-006–2011 и ОСТ1 90070–92, однако при увеличении содержания водорода в листах отмечается тенденция к снижению их относительного удлинения.

Наиболее вероятной причиной появления пузырей в исследованных листах служит наличие внутренних поверхностей раздела в виде пор в основном металле листов и плакировке, а также дефектных участков некачественной сварки плакировки и основного металла листа, в которые выделяется водород из твердого раствора и водород, образующийся на поверхности листа при реакции алюминия с парами влаги в процессе прокатки или отжига.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Основные направления развития материалов для авиакосмической техники XXI века // Перспективные материалы. 2000. № 3. С. 27–36.
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. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-186-194.
4. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
5. Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы в летательных аппаратах в периоды 1970–2000 и 2001–2015 гг. // Технология легких сплавов. 2002. № 4. С. 1212–1217.
6. Дуюнова В.А., Нечайкина Т.А., Оглодков М.С., Яковлев А.Л., Леонов А.А. Перспективные разработки в области легких материалов для современной авиакосмической техники // Технология легких сплавов. 2018. № 4. С. 28–43.
7. Селиванов А.А., Ткаченко Е.А., Попова О.И., Бабанов В.В. Высокопрочный алюминиевый деформируемый свариваемый сплав В-1963 для деталей силового набора изделий современной авиационной техники // Труды ВИАМ. 2017. № 2 (50). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-1-1.
8. Кишкина С.И. Сопротивление разрушению алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1981. 280 с.
9. Атлас структур слитков и полуфабрикатов из алюминиевых сплавов / под ред. В.И. Добаткина, В.И. Елагина, Л.М. Хитрова. М.: Металлургия, 1971. 152 с.
10. Алюминиевые сплавы. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов / под ред. В.И. Елагина, В.А. Ливанова. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1984. 408 с.
11. Добаткин В.И., Габидуллин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С. Газы и окислы в алюминиевых деформируемых сплавах. М.: Металлургия, 1976. 264 с.
12. Давыдов Д.М., Титов В.И., Летов А.Ф., Луценко А.Н. Сравнительная оценка методов определения содержания водорода в металлических материалах // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-75-84.
13. Цукров С.Л. Развитие технологии закалки полуфабрикатов из алюминиевых сплавов // Перспективные технологии легких и специальных сплавов. М.: Физматлит, 2006. С. 323–338.
14. Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Цукров С.Л. Термическая обработка деформируемых алюминиевых сплавов / под науч. ред. Е.Н. Каблова. М.: АПРАЛ, 2020. 552 с.
15. Григоренко В.Б., Морозова Л.В. Применение фрактографического анализа для определения причин разрушения изделий из среднеуглеродистых сталей // Труды ВИАМ. 2018. № 8 (68). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-98-111.
16. Жегина И.П., Проходцева Л.В., Шванова Н.Ф. Фрактографический метод оценки качества материала // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 42–61.

References

1. Kablov E.N. The main directions of development of materials for aerospace technology of the XXI century. *Perspektivnye materialy*, 2000, no. 3, pp. 27–36.
2. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Antipov V.V. Prospects for development of aluminium, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 186–194. DOI: 10.18577/2107-9140-2017-0-S-186-194.
4. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFFI*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
5. Fridlyander I.N. Aluminum alloys in aircraft in the periods 1970–2000 and 2001–2015. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2002, no. 4, pp. 1212–1217.
6. Duyunova V.A., Nechaikina T.A., Oglodkov M.S., Yakovlev A.L., Leonov A.A. Perspective developments in the field of light materials for modern aerospace technology. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2018, no. 4, pp. 28–43.
7. Selivanov A.A., Tkachenko E.A., Popova O.I., Babanov V.V. High-strength wrought aluminum weldable V-1963 alloy for details of primary structure of modern aviation engineering. *Trudy VIAM*, 2017, no. 2 (50), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 29, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-1-1.
8. Kishkina S.I. Fracture resistance of aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1981, 280 p.
9. Atlas of structures of ingots and semi-finished products from aluminum alloys. Ed. V.I. Dobatkin, V.I. Elagin, L.M. Khitrov. Moscow: Metallurgiya, 1971, 152 p.
10. Aluminum alloys. Structure and properties of semi-finished products from aluminum alloys. Ed. V.I. Elagin, V.A. Livanov. 2nd ed., rev. and add. Moscow: Metallurgiya, 1984, 408 p.
11. Dobatkin V.I., Gabidullin R.M., Kolachev B.A., Makarov G.S. Gases and oxides in wrought aluminum alloys. Moscow: Metallurgiya, 1976, 264 p.
12. Davydov D.M., Titov V.I., Letov A.F., Lutsenko A.N. Comparative evaluation of methods for determining the content of hydrogen in metal materials. *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 29, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-75-84.
13. Tsukrov S.L. Development of technology for hardening semi-finished products from aluminum alloys. *Perspektivnyye tekhnologii legkikh i spetsialnykh splavov*. Moscow: Fizmatlit, 2006, pp. 323–338.
14. Kolobnev N.I., Ber L.B., Tsukrov S.L. Thermal treatment of deformable aluminum alloys. Ed. E.N. Kablov. Moscow: APRAL, 2020, 552 p.
15. Grigorenko V.B., Morozova L.V. The usage of fractographic analysis to diagnostic the causes of destruction of products from medium-carbon steel. *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 29, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-98-111.
16. Zhegina I.P., Prokhodtseva L.V., Shvanova N.F. Fractographic method for assessing the quality of the material. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2001, no. 1, pp. 42–61.

Информация об авторах

Селиванов Андрей Аркадьевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ткаченко Евгения Анатольевна, старший научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бабанов Виталий Викторович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Асташкин Александр Игоревич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Andrey A. Selivanov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeniya A. Tkachenko, Senior Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vitaly V. Babanov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander I. Astashkin, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 21.01.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 26.01.2022.
The article was submitted 21.01.2022; approved and accepted for publication after reviewing 26.01.2022.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-31-48

САМООРГАНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СЕТЕЙ В ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ (обзор)

С.В. Кондрашов¹, Л.В. Соловьянчик¹, Л.А. Минаева¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Существенное снижение порога перколяции углеродсодержащих частиц в термопластичных композитах может быть достигнуто при распределении функционального наполнителя не по всему объему композита, а лишь в его части. Регулирование сил взаимодействия функциональных частиц друг с другом и полимерными фазами, полимерных фаз между собой путем выбора наполнителя, его ковалентной и нековалентной модификации, а также состава полимерной смеси является эффективным инструментом для получения термопластичных композитов с заданным уровнем функциональных свойств.

Ключевые слова: термопласты, электропроводящие свойства, сажа, углеродные нанотрубки, сегрегация фаз, морфология, структура

Для цитирования: Кондрашов С.В., Соловьянчик Л.В., Минаева Л.А. Самоорганизация электропроводящих сетей в термопластичных материалах (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-31-48.

Scientific article

SELF-ORGANIZATION OF CONDUCTIVE NETWORKS IN THERMOPLASTIC MATERIALS (review)

S.V. Kondrashov¹, L.V. Solovyanchik¹, L.A. Minaeva¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A significant reduction in the percolation threshold of carbon-containing particles in thermoplastic composites can be achieved by distributing the functional filler not over the entire volume of the composite, but only in its part. Regulation of the forces of interaction of functional particles with each other and polymer phases, as well as polymer phases among themselves, by choosing a filler, its covalent and non-covalent modification, as well as the composition of the polymer mixture is an effective tool for obtaining thermoplastic composites with a given level of functional properties.

Keywords: thermoplastics, electrically conductive properties, carbon black, carbon nanotubes, phase segregation, morphology, structure

For citation: Kondrashov S.V., Solovyanchik L.V., Minaeva L.A. Self-organization of conductive networks in thermoplastic materials (review). Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-31-48.

Введение

Композиты на основе термопластичных полимеров находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе авиационной отрасли [1–3]. В зависимости от типа полимерной матрицы, функционального наполнителя и технологического режима изготовления такие материалы могут обладать повышенной стойкостью к химическим и физическим воздействиям, проявлять значительное улучшение механических, теплофизических, электрофизических и других свойств [4–7].

В современном мире придание функциональных свойств полимерным материалам и композитам на их основе является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения. Так, наличие у пластика электропроводящих свойств позволяет не только решить хорошо известные задачи антистатической защиты конструкции и экранирования электромагнитных волн в широком диапазоне частот, но и разрабатывать устройства нового поколения – полимерные актуаторы [8] и сенсоры [9].

До 1990-х гг. наиболее распространенным способом придания электропроводящих свойств полимерным матрицам являлось их наполнение электропроводящей сажей (СВ). Разработка способов получения углеродных нанотрубок, а позже графена и его соединений придало новый импульс исследованиям электропроводящих свойств нанокомпозитов.

Структура сажи в полимерном композите определяется способностью ее базовых частиц образовывать разветвленные волоконподобные агрегаты (рис. 1). Степень структурирования сажи марки Ketjendlack EC600 jD характеризуют количеством дибутилфталата (ДБФ), поглощенного в равновесном состоянии (дибутилфталатное число). Поглощение ДБФ может изменяться в широких пределах – от 494 до 175, при этом концентрация функционального наполнителя (ФН) в композите для достижения сопоставимого уровня удельного сопротивления (22–14 Ом·см) составляет 6 и 20 % (по массе) соответственно.

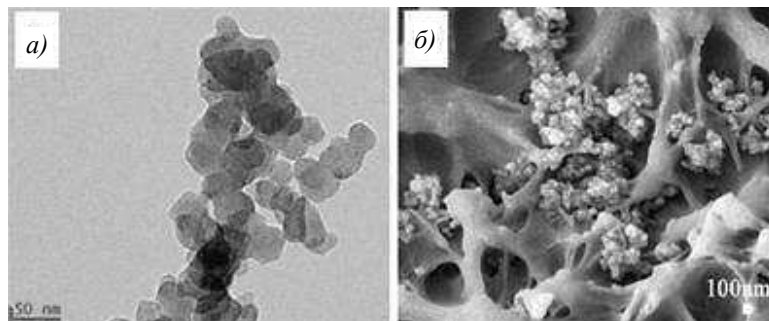


Рис. 1. Микроизображение агрегата сажи [10] в чистом виде (а) и в полимерном композите на основе полиамида 6 (б) [11]

В процессе смешения с полимерным расплавом происходит дробление сажи на первичные агрегаты и их равномерное распределение по объему полимерной матрицы. При увеличении концентрации ФН расстояния между агрегатами уменьшаются, появляется возможность передачи электрона с агрегата на агрегат, формируются электропроводящие пути (электроповодящая сеть) и достигается порог перколяции. Согласно классической теории перколяции после достижения порогового значения концентрации (C_{perc}) зависимость проводимости от концентрации ФН (C) описывается степенным законом [12, 13]:

$$\sigma(C) = \sigma_0(C - C_{\text{perc}})^t \text{ — для } C > C_{\text{perc}}, \quad (1)$$

где σ_0 – нормировочный коэффициент; t – показатель степени (по терминологии, предложенной в работе [14], – критический индекс), величина которого составляет 1,3 для 2D-перколяции и 2,0 для 3D-перколяции.

Соотношение (1) выведено для случая равномерного распределения ФН по объему матрицы. Приведенная зависимость является общей и справедлива для любого типа ФН. Типичный вид такой зависимости для углеродных нанотрубок (УНТ) приведен на рис. 2.

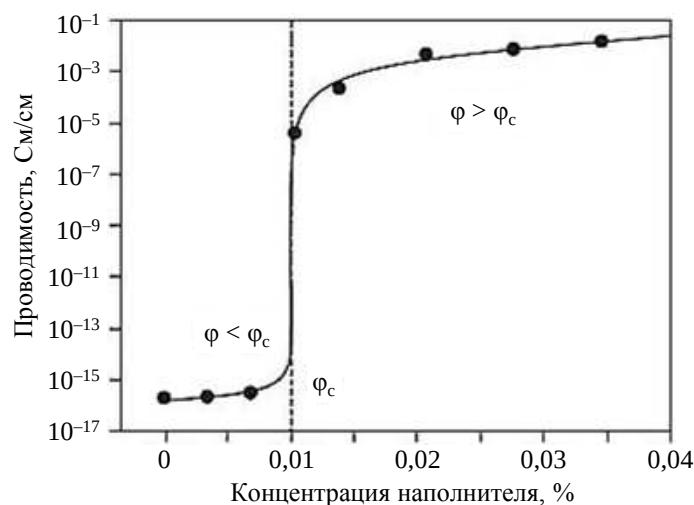


Рис. 2. Зависимость проводимости нанокompозита поликарбонат/УНТ от концентрации углеродных нанотрубок (УНТ) при различных порогах перколяции (φ) [15]

В случае реальных нанокompозитов величина t может существенно отличаться от приведенного значения. Согласно данным, приведенным в работе [16] для полимерных нанокompозитов с УНТ, показатель степени в зависимости (1) находится в пределах 1,3–4. Это свидетельствует о том, что распределение ФН по полимерной матрице существенно отличается от равномерного.

Характерной особенностью электропроводящих свойств композитов с углеродсодержащим ФН (в частности, электропроводящей сажей, УНТ, графеном) является зависимость проводимости, измеренной при переменном токе, от частоты действующего напряжения [17–19]. Такое поведение углеродсодержащих композитов связано с тем, что при концентрациях, близких к пороговой, электрический контакт между агрегатами ФН может быть смоделирован RC-цепочкой, в которой конденсатор и сопротивление соединены параллельно [20, 21]. Нанокompозит работает как RC-фильтр низких частот. При превышении порога перколяции происходит формирование электропроводящей сети, межагрегатное расстояние уменьшается, у электрона появляется возможность туннелирования через потенциальный барьер. Дальнейшее увеличение концентрации ФН приводит к возникновению электрического тока при приложении постоянного напряжения (рис. 3) [22].

Однако наполнение полимерной матрицы ФН приводит к существенному изменению как технологических, так и физико-механических свойств материала. Авторы работы [23] установили, что при увеличении концентрации сажи с 1 до 20 % (по массе) в композите СВ/полипропилен величина показателя текучести расплава (ПТР) уменьшается практически в 10 раз – с 25 до 2,7 г/10 мин, разрушение при ударе становится хрупким, за счет увеличения модуля упругости прочность при растяжении увеличивается с 30,5 до 37 МПа, а относительное удлинение уменьшается с 550 до 8 %. Аналогичный эффект наблюдается и для нанокompозитов с УНТ [24].



Рис. 3. Формирование электропроводящей сетки при различных концентрациях углеродных нанотрубок (УНТ)

Таким образом, задача уменьшения концентрации ФН для совмещения в одном материале высокого уровня электропроводящих и физико-механических свойств является крайне актуальной. Цель данной работы – обзор способов уменьшения концентрации ФН при сохранении электропроводящих свойств на необходимом уровне.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [25].

Способы самоорганизации электропроводящих сетей в термопластичных композитах

Наиболее эффективным способом уменьшения порога перколяции в электропроводящем композите является использование метода двойной перколяции (double percolation method) [26, 27]. В этом случае состав и технологические приемы получения материала позволяют распределить наполнитель не по всему объему, а лишь в его части – в проводящих каналах. Локальная концентрация ФН в проводящих каналах возрастает, расстояние между агрегатами уменьшается, туннелирование заряда облегчается. Величина контактного сопротивления экспоненциально снижается с уменьшением расстояния, что компенсирует уменьшение сечения проводящих каналов, содержащих ФН [22].

Один из возможных способов локализации ФН в объеме композита заключается в его распределении по поверхности гранул полимера (например, путем совместной обработки с помощью шаровой мельницы) с последующим прессованием [28, 29] (рис. 4).

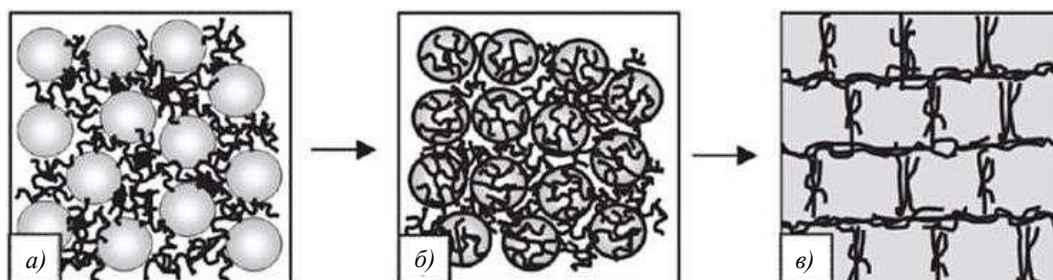


Рис. 4. Формирование электропроводящей сети в композите поливинилхлорид/УНТ

Наиболее близким по физической сущности к данному методу является способ совмещения ФН в эмульсии, содержащей полимерные частицы (латекс) с последующей сублимационной сушкой и горячим прессованием [30–32].

Авторы работы [32] исследовали влияние способа приготовления композита ПВА (поливинилацетат)/СВ на его электропроводящие свойства. В первом варианте композит изготовлен путем введения электропроводящей сажи непосредственно в водную эмульсию с последующим перемешиванием композиции скоростной мешалкой. Во втором случае сажа введена в раствор ПВА в диметилформамиде с последующим испарением растворителя и термообработкой пленки при температуре 120 °С. Полученные результаты приведены на рис. 5.

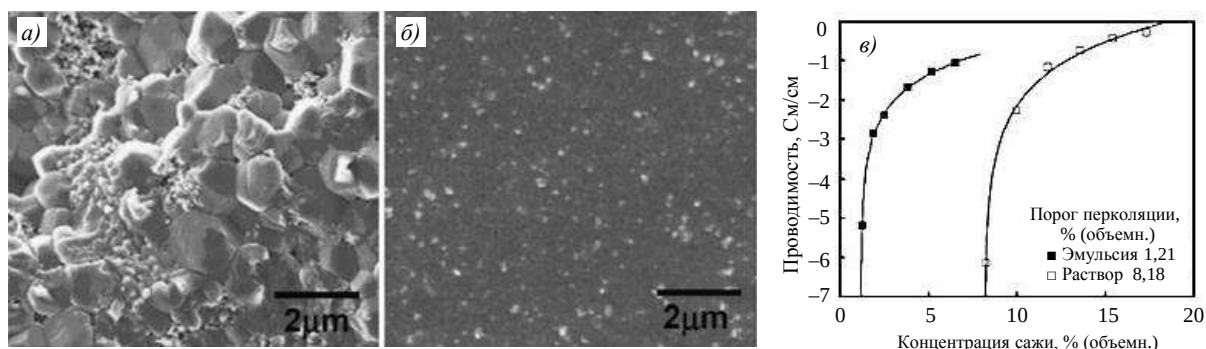


Рис. 5. Микрофотографии композита, приготовленного из эмульсии (а) и раствора (б) (концентрация сажи составляет 5,2 % (объемн.)), а также логарифмическая зависимость проводимости от концентрации сажи (в) [30]

Видно, что в первом случае сажа распределена между частицами ПВА размером 0,5–2,0 мкм (рис. 5, а). В то же время при приготовлении композита из раствора частицы сажи равномерно распределены по объему полимерной матрицы (рис. 5, б). Локализация проводящих агрегатов между микрочастицами ПВА позволяет существенно снизить порог перколяции – с 8,18 до 1,21 % (объемн.). Проводимость такого композита достигала величины 0,08 См/см при концентрации наполнителя 6,53 % (объемн.).

Композиты, изготовленные в соответствии с описанным способом (функциональный наполнитель – УНТ), обладают крайне низким порогом перколяции – до 0,04 % (объемн.) [32] и высокой проводимостью – до 10^5 См/см [31]. Однако особенности используемого технологического процесса существенно ограничивают диапазон применения данного метода.

С точки зрения практического применения, более перспективным способом сегрегации ФН в полимерной матрице является локализация наполнителя при фазовом распаде полимерной смеси, компоненты которой по-разному взаимодействуют с наполнителем [33, 34]. Для изготовления композита используют в качестве матрицы смеси из двух и более несмешивающихся полимеров. Проводимость определяется морфологической структурой ФН в полимерной матрице, которая самопроизвольно возникает в процессе фазового распада полимерной смеси в результате взаимодействия между компонентами (включая ФН) композита между собой, т. е. происходит процесс самоорганизации структуры ФН в объеме композита.

Исходя из термодинамических соображений место локализации ФН в системе, состоящей из двух несмешивающихся полимеров, может быть спрогнозировано по значению величины коэффициента смачивания [35]. Обозначим Π_1 и Π_2 полимерные фазы, входящие в композицию, и определим коэффициент смачивания:

$$\omega = \frac{\gamma_{\text{ФН}, \Pi_1} - \gamma_{\text{ФН}, \Pi_2}}{\gamma_{\Pi_1 \Pi_2}}, \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{ФН}, \Pi_1}, \gamma_{\text{ФН}, \Pi_2}$ – поверхностное натяжение между ФН и полимерными фазами, а $\gamma_{\Pi_1 \Pi_2}$ – коэффициент поверхностного натяжения между фазами полимеров, входящих в состав композиции. Если $\omega < 1$, функциональный наполнитель локализован во второй фазе, при $\omega < (-1)$ – в первой фазе, а в случае $-1 < \omega < 1$ наполнитель находится на границе фаз (рис. 6).

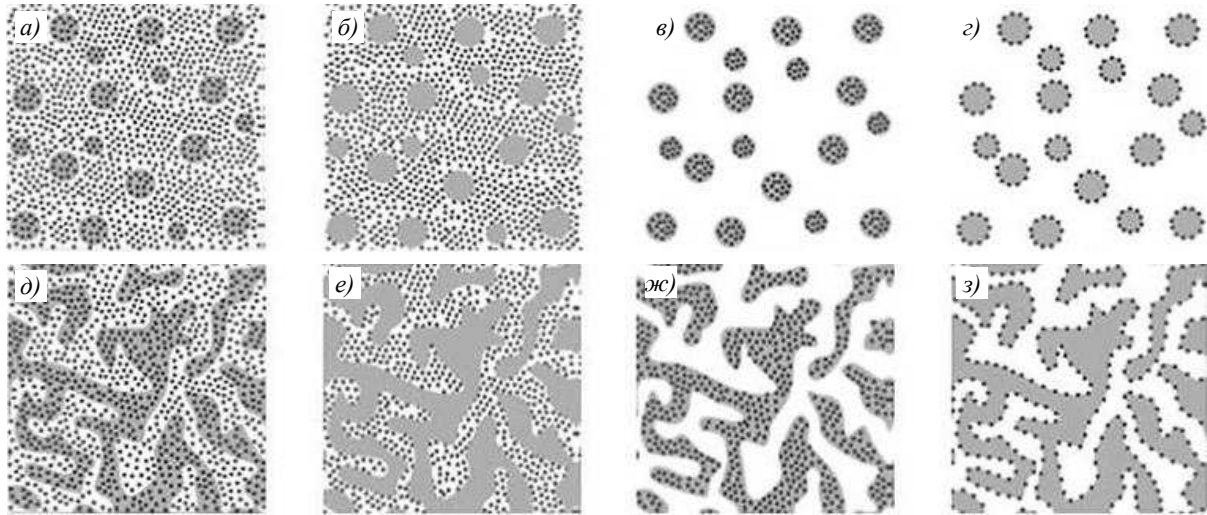


Рис. 6. Возможные варианты локализации функционального наполнителя в гетерофазной системе «полимер (1)/полимер (2)/УНТ» в случае бинадального (а–с) и спинодального (д–з) распада полимерной смеси [36]

Поскольку поверхностное натяжение обусловлено полярным и дисперсионным взаимодействиями, то для величины поверхностного натяжения можно записать [36, 37]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right), \quad (3)$$

где γ_i – поверхностное натяжение i-фазы; γ_i^d и γ_i^p – дисперсионная и полярная составляющие поверхностного натяжения для этой фазы.

Для двух фаз с близкими значениями поляризуемости выражение (3) может быть записано в форме

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right). \quad (4)$$

В работе [38] подробно исследовано влияние фазового разделения на электропроводящие свойства композита состава: полиметилметакрилат (ПММА)/полистирол (ПС)/СВ. Предварительно высушенные компоненты совмещали в расплаве при температуре 200 °С, гранулировали и прессовали в пластины.

В табл. 1 приведены значения параметров γ_i , γ_i^d и γ_i^p [39] для ПС, ПММА и сажи (СВ) для различных температур.

В табл. 2 приведены расчетные значения поверхностного натяжения и коэффициента смачивания для ПС, ПММА и СВ при температуре 200 °С.

Таблица 1

Поверхностные натяжения фаз компонентов композиции

Компонент	Поверхностное натяжение, мН/м, при температуре, °С					
	20			200		
	γ_i	γ_i^d	γ_i^p	γ_i	γ_i^d	γ_i^p
Полистирол (ПС)	40,7	33,3	6,8	29,9	24,9	5,0
Полиметилметакрилат (ПММА)	41,1	33,2	7,9	30,3	23,7	6,6
Сажа (СВ)	98,1	94,5	3,6	87,3	84,1	3,2

Таблица 2

Поверхностное натяжение фаз компонентов композиции*

Формула для расчета	Поверхностное натяжение, мН/м, для компонентов			Коэффициент смачивания ω
	$\gamma_{\text{СВ-ПС}}$	$\gamma_{\text{СВ-ПММА}}$	$\gamma_{\text{ПС-ПММА}}$	
3	32,6	34,94	0,23	10,2
4	17,72	19,08	0,12	11,3

* Обозначения – см. табл. 1.

Как видно из представленных результатов величина $\omega > 1$, а следовательно, ФН будет локализован в полистироле.

Сделанный вывод подтверждается результатами микроскопических исследований, представленных в работе [38] (рис. 7).

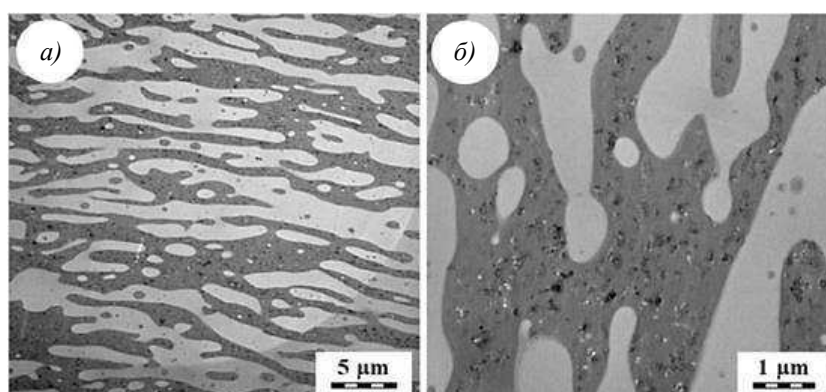


Рис. 7. Исследование пластины композита ПС/ПММА/СВ (50/50/2) толщиной 0,6 мкм методом просвечивающей электронной микроскопии при различных увеличениях

Видно, что описанный способ позволяет локализовать ФН в одной из фаз.

На рис. 8 приведены зависимости проводимости композита от концентрации ПММА, а также от концентрации ФН (сажи) для композитов с различным соотношением компонентов – ПММА и ПС.

Как видно из представленных результатов, увеличение концентрации ПММА в составе композита с 0 до 70 % (объемн.) приводит к увеличению проводимости с 10^{-12} до 10^{-5} См/см. При этом концентрация сажи для всех исследованных композитов составляет 2 % (объемн.). Микроскопические исследования показывают, что данный эффект связан с изменением морфологии проводящих сетей.

В настоящее время аналогичные результаты по направленному регулированию порога перколяции в полимерных смесях получены для композитов составов: поликарбонат/АБС-пластик/УНТ [39], полипропилен/полистирол/СВ [40], полиэтилен/полистирол [41], полипропилен/натуральный каучук/УНТ [42], полиамид 6/АБС-пластик/УНТ [43],

полиамид/сополимер полиэтилена и октена с привитым малеиновым ангидридом (РОЕ-g-МА)/СВ [44]. Более полную информацию о таких системах можно найти в обзорах [43, 45].

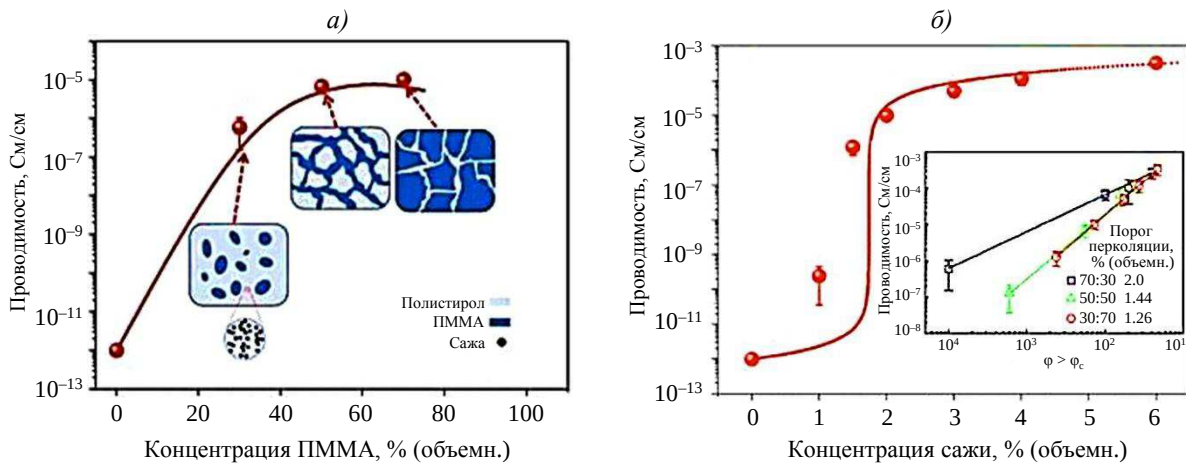


Рис. 8. Зависимости проводимости от концентрации полиметилметакрилата (ПММА) при концентрации сажи 2 % (объемн.) (а), а также от концентрации наполнителя функционального назначения (сажи) (б)

Одним из факторов, который определяет образование связанной непрерывной электропроводящей сети, является соотношение между силами взаимодействия частиц ФН между собой и диспергирующей матрицей. Так, сильное взаимодействие между диспергирующей матрицей и ФН приводит к равномерному диспергированию наполнителя, т. е. к разрушению непрерывной структуры. Однако для образования проводящих структур (элементов сети) необходимо взаимодействие между частицами наполнителя. Таким образом, введение в композит аддитива, который усиливает взаимодействие между функциональными частицами, может быть использовано для регулирования его электропроводящих свойств.

В качестве такого аддитива авторы работы [11] предложили использовать малые добавки полимера (1–3 % (по массе)), который обладает более сильным взаимодействием с ФН по сравнению с диспергирующей матрицей. В этом случае аддитив, в который входит ФН, препятствует диспергированию и образует готовые элементы проводящей сети.

В табл. 3 приведен коэффициент поверхностного натяжения между сажей (СВ) и рядом полимеров, использованных в исследованиях (ПА6 – полиамид 6, ПП – полипропилен, ТПУ – термопластичный полиуретан, ПОМ – полиоксиметилен, ПК – поликарбонат).

Таблица 3

Коэффициент поверхностного натяжения между сажей и полимером

Взаимодействующая пара	ПА6–СВ	ПП–СВ	ТПУ–СВ	ПОМ–СВ	ПК–СВ
γ_{ij} , мН/м	19,0	33,6	25,8	32,7	21,1

На рис. 9 приведены зависимости логарифма удельного сопротивления от концентрации ФН, а также результаты морфологического исследования скола исследованных композитов с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

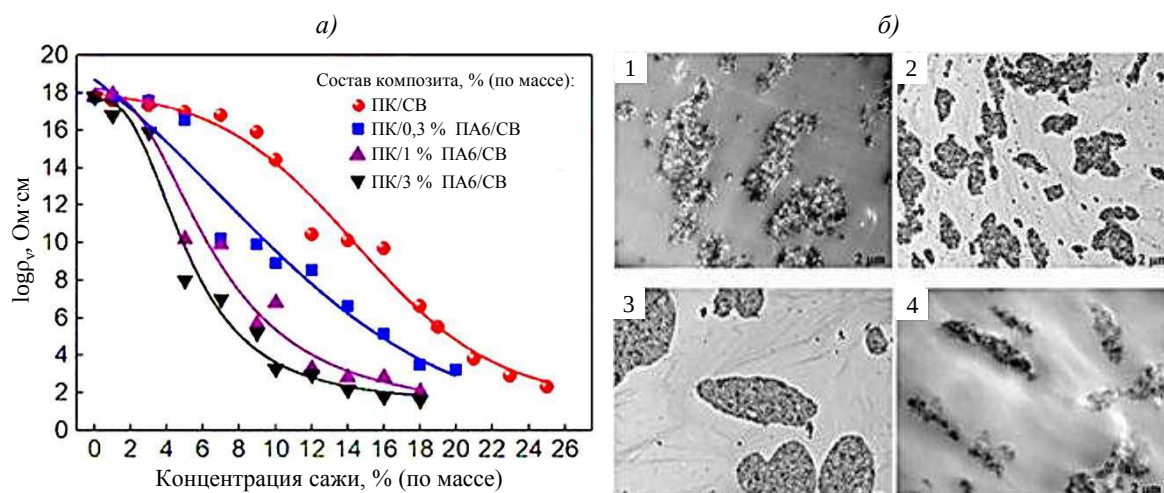


Рис. 9. Зависимости логарифма удельного сопротивления от концентрации функционального наполнителя (а) и микрофотографии (б) структуры скола композитов ПК/СВ/ПА6 (1), ПОМ/СВ/ТПУ (2), ПОМ/СВ/ПА6 (3), ПП/СВ/ТПУ (4) для различных концентраций полиамида

Как видно из представленных результатов, введение в композит 3 % (по массе) полиамида приводит практически к трехкратному снижению порога перколяции.

Авторам работы [46] удалось создать композит, в котором проводящая фаза имеет фибриллярный характер. Для этого они применили двухстадийный способ получения композиции ПП/СВ/РОЕ-g-МА/ПА. На первой стадии происходило смешение полипропилена с сажей в присутствии компатибилизатора РОЕ-g-МА (сополимер полиэтилена и октена с привитым малеиновым ангидридом (РОЕ-g-МА)) с использованием двухшнекового экструдера. В полученную композицию введен полиамид на одношнековом экструдере, который снабжен специальной насадкой, позволяющей получить ПА в виде фибрилл (рис. 10).

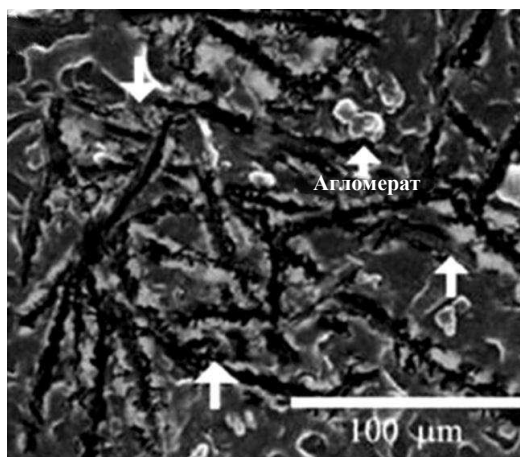


Рис. 10. Фибриллярная структура полиамида в композиции ПП/СВ/РОЕ-g-МА

Покрытые электропроводящей сажей фибриллы полиамида позволило более чем на порядок увеличить проводимость исследуемой композиции при концентрации ФН, равной 10 % (по массе).

Еще один способ придать анизотропию проводящей фазе описан в работе [47]. Для решения данной задачи в композиции ПП/ПА/СВ использовали стекловолокно (рис. 11, б). Этот прием позволил получить значение поверхностного сопротивления на

уровне 10^6 Ом/□ при концентрации ФН, равной 3 % (по массе). Аналогичный уровень проводимости в той же композиции без стекловолокна достигается при концентрации ФН, равной 8 % (по массе).

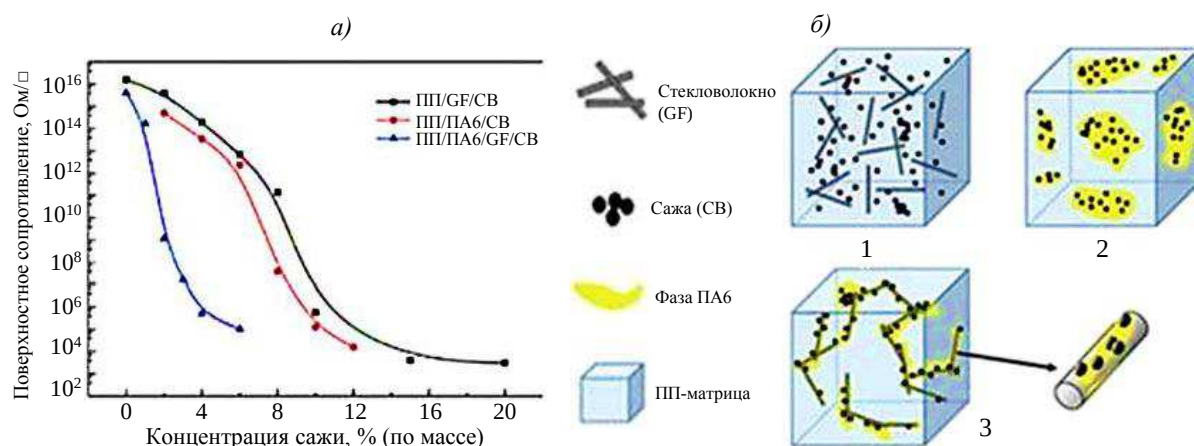


Рис. 11. Зависимость поверхностного сопротивления от концентрации сажи в композиции ПП/ПА6/СВ/стекловолокно (а), придание проводящей фазе пространственной анизотропии (1–3) с использованием стекловолокна (б)

Очевидно, что наибольшее снижение порога перколяции в полимерной смеси будет достигнуто в том случае, если ФН будет локализован не в какой-либо одной фазе, а на границе раздела фаз. В работе [48] данную задачу решили путем частичного окисления СВ в азотной кислоте, что позволило локализовать СВ на границе раздела фаз в смеси полистирола и полиэтилена. Порог перколяции был достигнут при концентрации ФН, равной 0,002–0,003 % (объемн.).

Другой подход к решению данной задачи продемонстрирован в работе [49], при котором на первой стадии совмещали ФН с поликапролактамом, а затем добавляли в композицию полилактид (ПЛА). Обладая большим сродством к полилактиду, в ходе второй стадии смешения наполнитель диффундировал в фазу ПЛА. При этом, контролируя продолжительность перемешивания (от 4 до 20 мин), авторам работы удалось изменить удельную проводимость с $3 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ См/см.

Для получения сети, в которой ФН локализован по границе фаз, авторы работы [50] использовали смесь полиамида марки ПА6 и полибутилтерефталата (ПБТ). В качестве электропроводящего наполнителя выбрана электропроводящая сажа (СВ). Смесь, содержащую компоненты (включая сажу), компаундировали на одношнековом лабораторном экструдере при температуре 250 °С со скоростью 60 об/мин в течение 5 мин, а затем прессовали при давлении 5 МПа и той же температуре. Полученные результаты приведены на рис. 12.

Как видно из результатов микроскопических исследований (рис. 12, з), в исследуемой системе наполнитель располагается на границе раздела фаз, что может свидетельствовать о близких значениях коэффициентов смачивания сажи расплавами ПА6 и ПБТ. Изменяя соотношение между полиамидом и полибутилтерефталатом возможно регулировать морфологию электропроводящей фазы. Минимальное значение порога перколяции наблюдалось при соотношении ПА/ПБТ (50/50), когда образовавшиеся фазы практически непрерывны. Коалесценция, которая происходит при увеличении или уменьшении концентрации одного из компонентов, приводит к увеличению порога перколяции (рис. 12, а, б). Следует также отметить, что величина порога перколяции коррелирует с зависимостью модуля накопления от концентрации ФН (рис. 12, в).

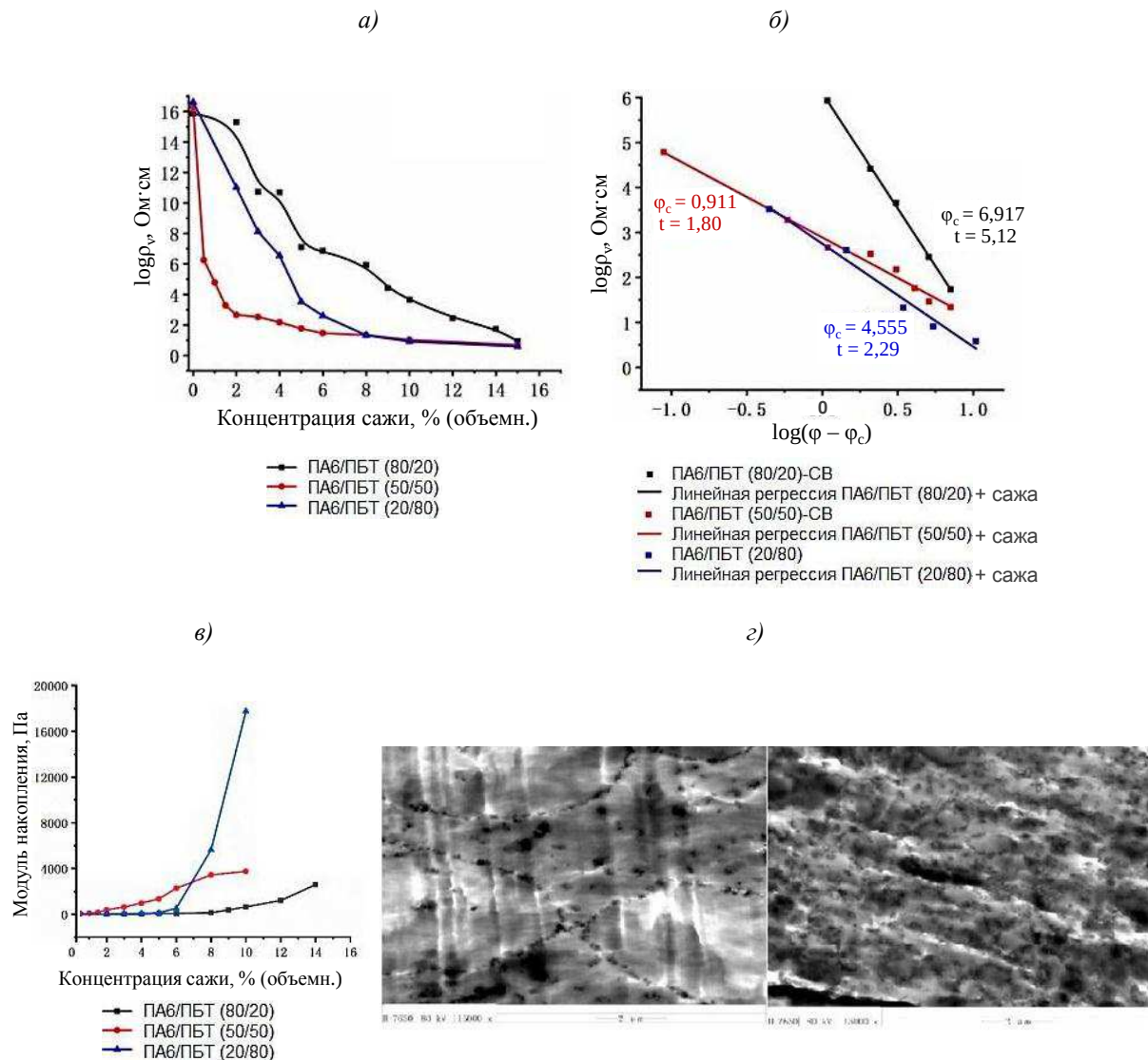


Рис. 12. Влияние состава смеси на зависимость удельного сопротивления от концентрации сажи (а), порог перколяции ϕ_c и показатель степени t (б), реологические характеристики (в), а также микрофотографии (г) скола композита ПА/ПБТ/СВ (концентрация сажи 3 % (объемн.), соотношение ПА/ПБТ: 50/50 (слева), 20/80 (справа))

Можно ожидать, что диффузия ФН в фазу полимерной матрицы будет определяться не только силой взаимодействия между матрицей и наполнителем, но и его морфологическими характеристиками – в частности, для углеродных нанотрубок аспектным соотношением, т. е. отношением длины к диаметру. Авторы работы [51] на основании расчетов, которые в дальнейшем были подтверждены экспериментами, пришли к выводу о том, что положение эллипсоидальных частиц (например, СВ) с малым аспектным соотношением на поверхности раздела фаз является более устойчивым по сравнению с жесткими стержнями с высоким аспектным соотношением. В основе используемой модели лежало предположение о зависимости силы (F_c), которая втягивает частицу ФН в полимерную фазу, от возмущения формы ее поверхности. В случае эллипсоидальных частиц сила быстро уменьшается. Если частица моделируется жестким стержнем, то по мере втягивания сила остается практически постоянной до полного ее (частицы) погружения (рис. 13).

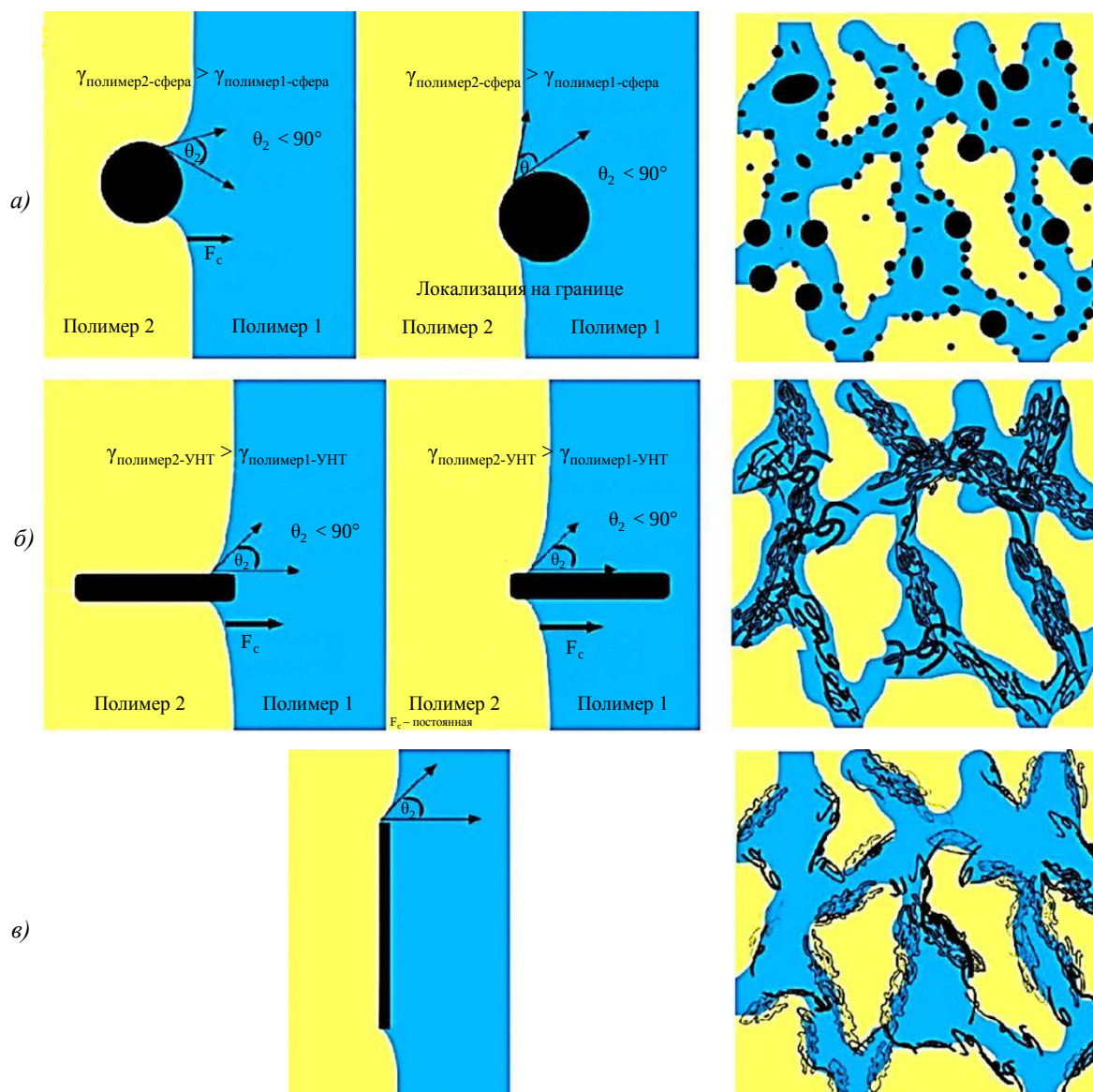


Рис. 13. Поведение раздела частиц различной формы на границе

В соответствии с этим реализуются варианты локализации частиц наполнителя, показанные на рис. 13. Однако так происходит только в том случае, когда стержень погружается в фазу по нормали к поверхности. Если же стержень «лежит» на поверхности фазы, то втягивающая сила оказывается значительно меньше, что приводит к локализации ФН на поверхности фазы (рис. 13, в).

Заключения

На основании проведенного в работе анализа различных способов получения электропроводящих термопластичных полимерных композитов показана перспективность использования углеродсодержащих частиц – электропроводящей сажи, углеродных нанотрубок, графенов и их соединений.

Однако для достижения необходимого уровня электропроводности требуется значительное наполнение полимерной матрицы ФН, которое в свою очередь приводит к существенному изменению как технологических, так и физико-механических свойств материала.

Снижение порога перколяции может быть достигнуто при распределении наполнителя не по всему объему композита, а лишь в его части (проводящие пути). Представленные в работе данные свидетельствуют о том, что проводимость таких композиций определяется морфологической структурой проводящих путей, которая возникает самопроизвольно при фазовом распаде и определяется силой взаимодействия частиц ФН друг с другом и полимерными фазами, а также взаимодействием полимерных фаз между собой. Регулирование этих сил путем выбора состава полимерной смеси, наполнителя и его ковалентной и нековалентной модификаций, а также полимерных фаз является эффективным инструментом для получения термопластичных композитов с заданным уровнем функциональных свойств.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3–4.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
4. Гуреньков В.М., Горшков В.О., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 41–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47.
5. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности «волокно–матрица» в углепластиках на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
6. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4. С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
7. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.05.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
8. Joshi S., Rawat K., Karunakaran C. et al. 4D printing of materials for the future: opportunities and challenges // Applied Materials Today. 2020. Vol. 18. P. 100490.
9. Khosravani M.R., Reinicke T. Applications of additive manufacturing in fabrication of sensors – A review // Sensors and Actuators A: Physical. 2020. Vol. 305. No. 4. P. 111916.
10. Adohi B.P., Mdarhri A., Prunier C. et al. A comparison between physical properties of carbon black-polymer and carbon nanotubes-polymer composites // Journal of Applied Physics. 2010. Vol. 108. No. 7. P. 074108.
11. Zhang Q., Wang J., Zhang B.Y. et al. Improved electrical conductivity of polymer/carbon black composites by simultaneous dispersion and interaction-induced network assembly // Composites Science and Technology. 2019. Vol. 179. P. 106–114.
12. Havlin S., Bunde A. Percolation II // Fractals and disordered systems. Berlin; Heidelberg: Springer, 1991. P. 97–150.
13. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. Revised second edition. London: CRC press, 2014. 192 p.
14. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. М.: МГУ, 2010. Т. 99. 98 с.

15. Alig I., Lellinger D., Skipa T. Influence of thermo-rheological history on electrical and rheological properties of polymer–carbon nanotube composites // *Polymer–Carbon Nanotube Composites*. 2011. Part 2. Book chapter 10. P. 295–328.
16. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Composites science and technology*. 2009. Vol. 69. No. 10. P. 1486–1498.
17. McLachlan D.S., Heaney M.B. Complex ac conductivity of a carbon black composite as a function of frequency, composition, and temperature // *Physical Review B*. 1999. Vol. 60. No. 18. P. 12746.
18. Barrau S., Demont P., Peigney A. et al. DC and AC conductivity of carbon nanotubes – polyepoxy composites // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36. No. 14. P. 5187–5194.
19. Fu Y., Liu L., Zhang J. Manipulating dispersion and distribution of graphene in PLA through novel interface engineering for improved conductive properties // *ACS applied materials & interfaces*. 2014. Vol. 6. No. 16. P. 14069–14075.
20. Kirkpatrick S. Percolation and conduction // *Reviews of modern physics*. 1973. Vol. 45. No. 4. P. 574.
21. Dyre J.C., Schröder T.B. Universality of ac conduction in disordered solids // *Reviews of Modern Physics*. 2000. Vol. 72. No. 3. P. 873–892.
22. Fritzsche J., Lorenz H., Kluppel M. et al. Elastomer–carbon nanotube composites in Polymer–carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications / ed. by T. McNally, P. Pötschke. Woodhead Publishing Limited, 2011. 820 p.
23. Kanbur Y., Küçükyavuz Z. Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2009. Vol. 28. No. 18. P. 2251–2260.
24. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H. et al. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene // *Polymer*. 2004. Vol. 45. No. 3. P. 739–748.
25. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
26. Sumita M., Sakata K., Asai S. et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black // *Polymer bulletin*. 1991. Vol. 25. No. 2. P. 265–271.
27. Sumita A., Sakata K., Hayakawa Y. et al. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends // *Colloid and Polymer Science*. 1992. Vol. 270. No. 2. P. 134–139.
28. Gupta S., Ou R., Gerhardt R.A. Effect of the fabrication method on the electrical properties of poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene)/carbon black composites // *Journal of Electronic Materials*. 2006. Vol. 35. No. 2. P. 224–229.
29. Mamunya Y.P., Lebovka N.I., Lisunova M.O. et al. Conductive polymer composites with ultralow percolation threshold containing carbon nanotubes // *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites*. 2008. Vol. 4. No. 1. P. 21–27.
30. Grunlan J., Mehrabi A., Bannon M. et al. Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold // *Advanced Materials*. 2004. Vol. 16. No. 2. P. 150–153.
31. Grossiord N., Loos J., van Laake L. et al. High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers // *Advanced Functional Materials*. 2008. Vol. 18. No. 20. P. 3226–3234.
32. Miriyala S.M., Kim Y.S., Liu L. et al. Segregated networks of carbon black in poly(vinyl acetate) latex: influence of clay on the electrical and mechanical behavior // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2008. Vol. 209. No. 23. P. 2399–2409.
33. Deng H., Lin L., Ji M. et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials // *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39. No. 4. P. 627–655.

34. Goldel A., Pötschke P. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends // *Polymer–Carbon Nanotube Composites*. 2011. Part 2. Book chapter 20. P. 587–620.
35. Pötschke P., Pegel S., Claes M. et al. A novel strategy to incorporate carbon nanotubes into thermoplastic matrices // *Macromolecular Rapid Communications*. 2008. Vol. 29. No. 3. P. 244–251.
36. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. СПб.: Лань, 2015. 672 с.
37. Wu S. *Polymer interface and adhesion*. Routledge, 2017. 630 p.
38. Pan Y. *Electrical, Morphological and Rheological Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends: Dis.* Erlangen: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2017. 123 p.
39. Chen J., Shi Y.Y., Yang J.H. et al. A simple strategy to achieve very low percolation threshold via the selective distribution of carbon nanotubes at the interface of polymer blends // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. No. 42. P. 22398–22404.
40. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008. Vol. 39. No. 2. P. 284–293.
41. Gubbels F., Jerome R., Teyssie P. et al. Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites // *Macromolecules*. 1994. Vol. 27. No. 7. P. 1972–1974.
42. Nair S.T., Vijayan P.P., Xavier P. et al. Selective localisation of multi walled carbon nanotubes in polypropylene/natural rubber blends to reduce the percolation threshold // *Composites Science and Technology*. 2015. Vol. 116. P. 9–17.
43. Bose S., Bhattacharyya A.R., Bondre A.P. et al. Rheology, electrical conductivity, and the phase behavior of cocontinuous PA6/ABS blends with MWNT: Correlating the aspect ratio of MWNT with the percolation threshold // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2008. Vol. 46. No. 15. P. 1619–1631.
44. Hu J., Zhang H.B., Hong S. et al. Simultaneous improvement in both electrical conductivity and toughness of polyamide 6 nanocomposites filled with elastomer and carbon black particles // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. No. 6. P. 2270–2276.
45. Pang H., Xu L., Yan D.X. et al. Conductive polymer composites with segregated structures // *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39. No. 11. P. 1908–1933.
46. Garmabi H., Naficy S. Developing electrically conductive polypropylene/polyamide6/carbon black composites with microfibrillar morphology // *Journal of applied polymer science*. 2007. Vol. 106. No. 5. P. 3461–3467.
47. Fenouillot F., Cassagnau P., Majesté J.C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends // *Polymer*. 2009. Vol. 50. No. 6. P. 1333–1350.
48. Gubbels F., Jerome R., Vanlathem E. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends // *Chemistry of materials*. 1998. Vol. 10. No. 5. P. 1227–1235.
49. Huang J., Mao C., Zhu Y. et al. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds // *Carbon*. 2014. Vol. 73. P. 267–274.
50. Li H., Tuo X., Yan G. et al. Comparison of Three Interfacial Conductive Networks Formed in Carbon Black-Filled PA6/PBT Blends // *Polymers*. 2021. Vol. 13. No. 17. P. 2926.
51. Gödel A., Marmur A., Kasaliwal G.R. et al. Shape-dependent localization of carbon nanotubes and carbon black in an immiscible polymer blend during melt mixing // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44. No. 15. P. 6094–6102.

References

1. Kablov E.N. Chemistry in aviation materials science. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 3–4.
2. Kablov E.N. Materials of a new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intelлект i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.

3. Kablov E.N. Aerospace materials science. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2008, no. 3, pp. 2–14.
4. Gurenkov V.M., Gorshkov V.O., Chebotarev V.P., Prudskova T.N., Andreeva T.I. Comparative analysis of properties of polyetheretherketone of domestic and foreign production. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 41–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-41-47.
5. Gulyaev A.I., Medvedev P.N., Sbitneva S.V., Petrov A.A. Experimental research of «fiber-matrix» adhesion strength in carbon fiber epoxy/polysulphone composite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
6. Kablov E.N., Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Lonskii S.L., Kurshev E.V. Microstructure research of the unidirectional organoplastic based on Rusar-NT aramid fibers and epoxy-polysulfone binder. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
7. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: May 12, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
8. Joshi S., Rawat K., Karunakaran C. et al. 4D printing of materials for the future: opportunities and challenges. *Applied Materials Today*, 2020, vol. 18, p. 100490.
9. Khosravani M.R., Reinicke T. Applications of additive manufacturing in fabrication of sensors – A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, vol. 305, no. 4, pp. 111916.
10. Adohi B.P., Mdarhri A., Prunier C. et al. A comparison between physical properties of carbon black-polymer and carbon nanotubes-polymer composites. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 108, no. 7, p. 074108.
11. Zhang Q., Wang J., Zhang B.Y. et al. Improved electrical conductivity of polymer/carbon black composites by simultaneous dispersion and interaction-induced network assembly. *Composites Science and Technology*, 2019, vol. 179, pp. 106–114.
12. Havlin S., Bunde A. *Percolation II. Fractals and disordered systems*. Berlin; Heidelberg: Springer, 1991, pp. 97–150.
13. Stauffer D., Aharony A. *Introduction to percolation theory*. Rev. second ed. London: CRC press, 2014, 192 p.
14. Shevchenko V.G. *Fundamentals of physics of polymer composite materials: textbook*. Moscow: MGU, 2010, 98 p.
15. Influence of thermo-rheological history on electrical and rheological properties of polymer-carbon nanotube composites. *Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, properties and applications*. Ed. T. McNally, P. Pötschke. Woodhead Publising, 2011, pp. 295–328.
16. Bauhofer W., Kovacs J.Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites science and technology*, 2009, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498.
17. McLachlan D.S., Heaney M.B. Complex ac conductivity of a carbon black composite as a function of frequency, composition, and temperature. *Physical Review B*, 1999, vol. 60, no. 18, pp. 12746.
18. Barrau S., Demont P., Peigney A. et al. DC and AC conductivity of carbon nanotubes – polyepoxy composites. *Macromolecules*, 2003, vol. 36, no. 14, pp. 5187–5194.
19. Fu Y., Liu L., Zhang J. Manipulating dispersion and distribution of graphene in PLA through novel interface engineering for improved conductive properties. *ACS applied materials & interfaces*, 2014, vol. 6, no. 16, pp. 14069–14075.
20. Kirkpatrick S. Percolation and conduction. *Reviews of modern physics*, 1973, vol. 45, no. 4, pp. 574.
21. Dyre J.C., Schröder T.B. Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics*, 2000, vol. 72, no. 3, pp. 873–892.
22. Elastomer-carbon nanotube composites. *Polymer-Carbon Nanotube Composites: Preparation, properties and applications*. Ed. T. McNally, P. Pötschke. Woodhead Publising, 2011, pp. 193–229.
23. Kanbur Y., Küçükyavuz Z. Electrical and mechanical properties of polypropylene/carbon black composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2009, vol. 28, no. 18, pp. 2251–2260.

24. Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H. et al. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene. *Polymer*, 2004, vol. 45, no. 3, pp. 739–748.
25. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
26. Sumita M., Sakata K., Asai S. et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black. *Polymer bulletin*, 1991, vol. 25, no. 2, pp. 265–271.
27. Sumita A., Sakata K., Hayakawa Y. et al. Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends. *Colloid and Polymer Science*, 1992, vol. 270, no. 2, pp. 134–139.
28. Gupta S., Ou R., Gerhardt R.A. Effect of the fabrication method on the electrical properties of poly (acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene)/carbon black composites. *Journal of Electronic Materials*, 2006, vol. 35, no. 2, pp. 224–229.
29. Mamunya Y.P., Lebovka N.I., Lisunova M.O. et al. Conductive polymer composites with ultralow percolation threshold containing carbon nanotubes. *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, 2008, vol. 4, no. 1, pp. 21–27.
30. Grunlan J., Mehrabi A., Bannon M. et al. Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold. *Advanced Materials*, 2004, vol. 16, no. 2, pp. 150–153.
31. Grossiord N., Loos J., van Laake L. et al. High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers. *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, no. 20, pp. 3226–3234.
32. Miriyala S.M., Kim Y.S., Liu L. et al. Segregated networks of carbon black in poly(vinyl acetate) latex: influence of clay on the electrical and mechanical behavior. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008, vol. 209, no. 23, pp. 2399–2409.
33. Deng H., Lin L., Ji M. et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, no. 4, pp. 627–655.
34. Carbon nanotubes in multiphase polymer blends. *Polymer–Carbon Nanotube Composites: Preparation, properties and applications*. Ed. T. McNally, P. Pötschke. Woodhead Publishing, 2011, pp. 587–620.
35. Pötschke P., Pegel S., Claes M. et al. A novel strategy to incorporate carbon nanotubes into thermoplastic matrices. *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, vol. 29, no. 3, pp. 244–251.
36. Volkov V.A. *Colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems*. St. Petersburg: Lan, 2015, 672 p.
37. Wu S. *Polymer interface and adhesion*. Routledge, 2017, 630 p.
38. Pan Y. *Electrical, Morphological and Rheological Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends*: Dis. Erlangen: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2017, 123 p.
39. Chen J., Shi Y.Y., Yang J.H. et al. A simple strategy to achieve very low percolation threshold via the selective distribution of carbon nanotubes at the interface of polymer blends. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 42, pp. 22398–22404.
40. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, vol. 39, no. 2, pp. 284–293.
41. Gubbels F., Jerome R., Teyssie P. et al. Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites. *Macromolecules*, 1994, vol. 27, no. 7, pp. 1972–1974.
42. Nair S.T., Vijayan P.P., Xavier P. et al. Selective localisation of multi walled carbon nanotubes in polypropylene/natural rubber blends to reduce the percolation threshold. *Composites Science and Technology*, 2015, vol. 116, pp. 9–17.

43. Bose S., Bhattacharyya A.R., Bondre A.P. et al. Rheology, electrical conductivity, and the phase behavior of cocontinuous PA6/ABS blends with MWNT: Correlating the aspect ratio of MWNT with the percolation threshold. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 2008, vol. 46, no. 15, pp. 1619–1631.
44. Hu J., Zhang H.B., Hong S. et al. Simultaneous improvement in both electrical conductivity and toughness of polyamide 6 nanocomposites filled with elastomer and carbon black particles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, no. 6, pp. 2270–2276.
45. Pang H., Xu L., Yan D.X. et al. Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, no. 11, pp. 1908–1933.
46. Garmabi H., Naficy S. Developing electrically conductive polypropylene/polyamide6/carbon black composites with microfibrillar morphology. *Journal of applied polymer science*, 2007, vol. 106, no. 5, pp. 3461–3467.
47. Fenouillot F., Cassagnau P., Majesté J.C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends. *Polymer*, 2009, vol. 50, no. 6, pp. 1333–1350.
48. Gubbels F., Jerome R., Vanlathem E. Kinetic and thermodynamic control of the selective localization of carbon black at the interface of immiscible polymer blends. *Chemistry of materials*, 1998, vol. 10, no. 5, pp. 1227–1235.
49. Huang J., Mao C., Zhu Y. et al. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds. *Carbon*, 2014, vol. 73, pp. 267–274.
50. Li H., Tuo X., Yan G. et al. Comparison of Three Interfacial Conductive Networks Formed in Carbon Black-Filled PA6/PBT Blends. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 17, p. 2926.
51. Gödel A., Marmur A., Kasaliwal G.R. et al. Shape-dependent localization of carbon nanotubes and carbon black in an immiscible polymer blend during melt mixing. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 15, pp. 6094–6102.

Информация об авторах

Кондрашов Станислав Владимирович, заместитель начальника лаборатории, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Соловьянчик Людмила Владимировна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Минаева Любовь Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Stanislav V. Kondrashov, Deputy Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Lyudmila V. Solovyanchik, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Lyubov A. Minaeva, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 25.05.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.06.2022

The article was submitted 25.05.2022; approved and accepted for publication after reviewing 31.06.2022.

Научная статья

УДК 678.072, 678.078

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА РАСТИТЕЛЬНОЙ ОСНОВЕ (обзор)

А.И. Ткачук¹, А.С. Любимова¹, П.А. Кузнецова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен обзор в области развития эпоксидных смол на растительной основе. Приведены основные типы растительного сырья, перечислены способы получения эпоксидных смол на его основе, выделены общие факторы, влияющие на выход целевого продукта: температура реакции, концентрация и тип органических кислот. Исходя из данных научно-технической литературы, можно сделать вывод, что получение эпоксидных смол на растительной основе станет темой для перспективных исследований и разработок добавок для клеев, красок или композиционных материалов.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, термореактивные связующие, биополимеры, «зеленая» химия, растительные масла, жирные кислоты, эпоксидирование двойных связей, глицидирование гидроксильной группы, эпихлоргидрин

Для цитирования: Ткачук А.И., Любимова А.С., Кузнецова П.А. Перспективы развития эпоксидных смол на растительной основе (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.

Scientific article

OPPORTUNITIES OF THE DEVELOPMENT OF PLANT-BASED EPOXY RESINS (review)

A.I. Tkachuk¹, A.S. Lyubimova¹, P.A. Kuznetcova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. This paper provides an overview of the development of plant-based epoxy resins. The review presents the main types of plant raw materials; the methods of obtaining epoxy resins based on vegetable raw materials are listed; general factors influencing the yield of the target product are identified: reaction temperature, concentration and type of organic acids. Based on the studied literature data, it can be concluded that the production of plant-based epoxy resins will become a topic for promising research and development of additives for adhesives, paints or composite materials in the future.

Keywords: epoxy resins, thermosetting resins, biopolymers, «green» chemistry, vegetable oil, fatty resins, epoxidation of double bonds, glycidation of the hydroxyl group, epichlorohydrin

For citation: Tkachuk A.I., Lyubimova A.S., Kuznetcova P.A. Opportunities of the development of plant-based epoxy resins (review). Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-49-64.

Введение

По итогам второго десятилетия XXI в. мировой рынок эпоксидных смол превысил 3500 килотонн, и, по прогнозам экспертов, в ближайшие пять лет будет показывать ежегодный среднегодовой темп роста $>6\%$. Максимальный объем потребления эпоксидной смолы приходится на отрасль лакокрасочных материалов, в которой ее используют в качестве связующего при нанесении различных покрытий для повышения их долговечности, далее следуют клеи, компаунды и связующие для полимерных композиционных материалов [1–6].

В этой нише рынок эпоксидных смол на биологической основе в 2021 г. оценивался в ~25 тыс. тонн, и в течение прогнозируемого периода 2022–2027 гг. среднегодовой темп роста может составить 4,1 %. Возрастающий импульс рынка эпоксидных смол на биологической основе можно объяснить такими факторами, как повышение стоимости и истощение запасов полезных ископаемых (нефти, угля и др.). Использование при синтезе методов «зеленой» химии позволяет снизить количество затрачиваемой энергии, производить менее опасные побочные продукты и исключить использование летучих реактивных разбавителей, тем самым уменьшив выбросы парниковых газов при производстве смол до 50 %. Кроме того, применение новых поколений эпоксидных смол снижает негативное воздействие на окружающую среду благодаря замене части нефтехимических продуктов, которые используют для производства 75 % эпоксидных смол в мире, на возобновляемые материалы на биологической основе. Следует отметить, что проблема утилизации после завершения срока эксплуатации является особенно актуальной для изделий из эпоксидных смол ввиду микробиологической стойкости данного типа полимеров. Повышения степени биоразлагаемости эпоксидных материалов можно достигнуть за счет модификации биоразлагаемых природных добавок, способных в определенной степени инициировать распад основного полимера [7–9].

К добавкам, придающим композиционным материалам способность к биоразложению, относятся целлюлоза и ее производные, крахмал, растительные масла, а также отходы растительного производства, которые получают при переработке злаковых культур [10, 11].

Одним из аспектов решения вопросов экологической безопасности является уменьшение объемов «полимерного мусора». Для этого перспективно получение полимерных материалов, сохраняющих свои эксплуатационные характеристики на протяжении всего периода использования, а затем претерпевающих биологические и физико-химические превращения, происходящие под действием факторов окружающей среды и с легкостью включающиеся в процессы метаболизма природных систем.

В настоящее время рынки потребления эпоксидных смол на биологической основе в Северной Америке и Европе являются доминирующими и останутся таковыми. Об этом свидетельствует запрет на использование эпоксидных смол, полученных из продуктов нефтепереработки, в последнее десятилетие в первую очередь в индустрии упаковки, хранения пищевых продуктов и медицинских изделий [12]. Доля китайского рынка потребления также велика и продолжает постоянно увеличиваться благодаря собственной огромной базе красок и покрытий, объем производства которых составляет уже $>30\%$ от общемирового. По данным компании European Coatings на 2019 г., в Китае находится ~10000 производителей покрытий с объемом изготовленной краски ~18,6 млн тонн.

Основные типы растительного сырья для получения эпоксидных смол

В настоящее время основными участниками глобального рынка эпоксидных смол на биологической основе являются компании: Kukdo Chemical (Южная Корея), Supreme Silicones (Индия), Entropy Resins (США), Ecoroxy Coatings (Швейцария), Sicomin Epoxy Systems (Франция), Bitrez Ltd (Великобритания), ALPAS (Италия), Cardolite Corporation (США), Paladin Paints & Chemicals Pvt. Ltd (Индия), Spolchemie (Чехия), ATL Composites (Австралия), Change Climate Pty Ltd (Австралия) и др.

Во втором десятилетии XXI в. эпоксидные смолы на биологической основе уже прочно вошли в состав различных материалов, применяемых в строительной и электронной промышленности в качестве красок, покрытий, клеев-герметиков, пластификаторов, базовых масел, реактивных разбавителей и поверхностно-активных веществ. Они также находят применение: в обрабатывающей промышленности; для получения изделий из стекловолокна, таких как морские суда, резервуары для дождевой воды, электрические платы и т. д.; в качестве гидрофобизаторов, клеев, герметиков и т. д. Таким образом, в связи с широким использованием эпоксидных смол на биологической основе ожидается увеличение их продаж в течение прогнозируемого периода, что несомненно приведет к росту их доли на мировом рынке.

В 2016 г. компания Sicomin (Франция) представила полный ассортимент эпоксидных смол на биологической основе на Международной авиакосмической выставке JEC World. Однако активное внедрение таких смол в сфере конструкционных материалов (клеев, компаундов и эпоксидных связующих) лимитирует их более низкие прочность при растяжении и пластичность по сравнению со смолами на основе ископаемого топлива. Как следствие – использование данных продуктов еще не находит широкого признания во всем мире, где готовы принимать экологически чистые материалы, но не за счет потери их эффективности и производительности. Поэтому мировым компаниям необходимо активнее инвестировать в исследования и разработки новых типов «биоэпоксидных» смол, которые будут обладать потенциалом высокоэффективных продуктов по сравнению с традиционными смолами [13].

В течение последних двух десятилетий получены эпоксидные смолы биологического происхождения с улучшенными механическими свойствами. Такие смолы можно применять в качестве активных разбавителей, пластификаторов и добавок для клеев и лакокрасочных материалов. Например, влияние добавленного эпоксидированного соевого масла на свойства композиции на основе диановой смолы рассмотрено в работе [14]. Свойства полученных композиций представлены в табл. 1.

Таблица 1

Термомеханические свойства композиций на основе диановой смолы и эпоксидированного соевого масла (ЭСМ)

Образец	Температура стеклования, °С	Модуль упругости, МПа	Прочность при изгибе, МПа
Диановая смола	74,8	3021	110
10 % (по массе) ЭСМ	72,3	3234	119
20 % (по массе) ЭСМ	67,0	3090	111
30 % (по массе) ЭСМ	61,9	2910	99
10 % (по массе) модифицированного ЭСМ	75,1	3503	127
20 % (по массе) модифицированного ЭСМ	69,2	3359	123
30 % (по массе) модифицированного ЭСМ	65,0	2979	103

Состав отверждали по двухстадийному механизму. Следует учитывать, что эпоксидные смолы на основе алифатических жирных кислот не могут обладать повышенными теплостойкими характеристиками и обеспечивать высокие показатели прочности, однако введение в полимерную матрицу таких гибких олигомеров позволит создавать материалы, характеризующиеся высокими эластическими свойствами.

Рынок эпоксидных смол на основе биосырья представляет собой относительно новый класс из биоисточников, которые производят путем эпоксидирования возобновляемых прекурсоров: целлюлозы и растительного масла. Сегмент растительного масла доминирует на рынке благодаря его широкой доступности, низкой стоимости и хорошей биоразлагаемости (рис. 1) [15].

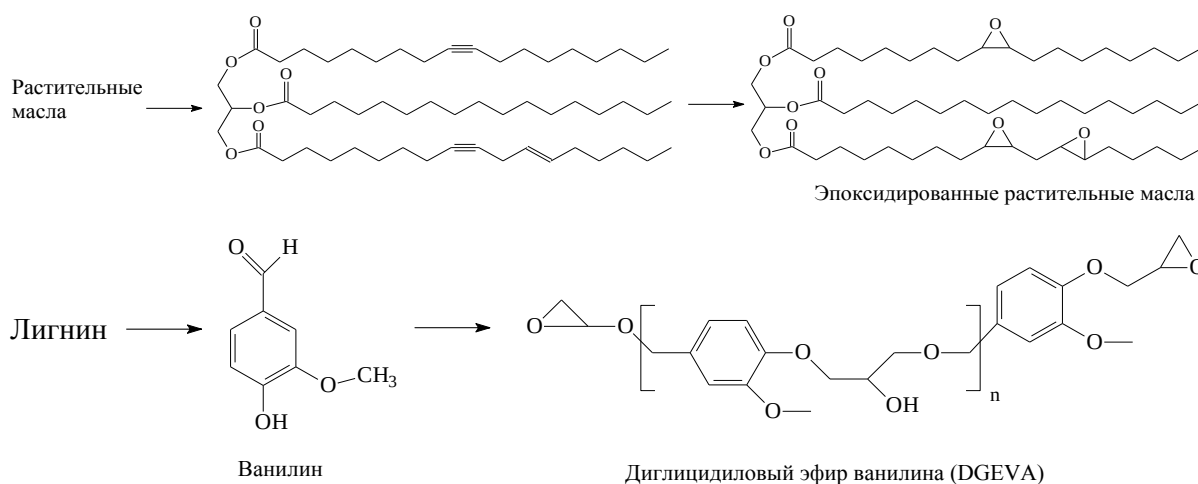


Рис. 1. Строительные блоки на растительной основе для производства термореактивных эпоксидных смол

Жиры и липиды составляют основу любых растительных масел. Растительные масла в свою очередь содержат большое количество ненасыщенных жирных кислот, которые могут быть преобразованы в эпоксидные жирные кислоты (табл. 1) [16]. В составе растительных масел преобладают молекулы триглицеридов [17]. Они могут быть химически модифицированы – например, по реакциям гидролиза или переэтерификации либо путем взаимодействия/модификации ненасыщенных связей, присутствующих в жирных кислотах.

Наиболее востребованными композициями из ненасыщенных жирных кислот для использования в производстве эпоксидов являются олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты [18]. Линоленовая кислота содержит три двойные связи, линолевая – две, а олеиновая – одну. Окисление двойных связей в ненасыщенных жирных кислотах позволяет получать эпоксидированные смолы. Эти химические вещества можно легко найти, например, в соевом, льняном, рапсовом, оливковом, кукурузном и подсолнечном масле, а также в масле канолы и каранджи (табл. 2 и 3). Доля соевого масла среди растительных масел – наибольшая. На рынке эпоксидных смол на биологической основе в 2020 г. она составила ~300 млн долл. США [19, 20]. Это можно объяснить его низкой стоимостью и высоким предложением на рынке. Так, в США соевые бобы являются одной из ведущих культур, выращиваемой приблизительно в 100 сортах. Причиной этого является их химический состав: высокое содержание белка (~40 %) и хорошее содержание масла (20 %). Второстепенные компоненты, присутствующие в сое, включают фосфолипиды, неомыляемые вещества,

свободные жирные кислоты и микроэлементы. Следует также отметить, что рафинированное соевое масло содержит >99 % триглицеридов.

Таблица 2

Жирные кислоты, содержащиеся в растительных маслах

Кислота	Формула	Структура
Миристиновая	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
Пальмитиновая	$C_{16}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
Пальмитолеиновая	$C_{16}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$
Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$
Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	$CH_3(CH_2)_4CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3CH_2CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
α -элеостеаровая	$C_{18}H_{30}O_2$	$CH_3(CH_2)_3-CH=CH-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Рицинолевая	$C_{18}H_{33}O_3$	$CH_3(CH_2)_4CH_2-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Вернолиевая	$C_{18}H_{32}O_3$	$CH_3(CH_2)_4\underset{\substack{ \\ O}}{CH}-CH-CH_2-CH=CH(CH_2)_7COOH$
Ликановая	$C_{18}H_{28}O_3$	$CH_3(CH_2)_3CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH_2)_4\underset{\substack{ \\ O}}{C}-(CH_2)_2COOH$

Таблица 3

Содержание жирных кислот в различных растительных маслах

Масло	Доля жирных кислот, входящих в состав масла, % (по массе)
Соевое	12 пальмитиновой, 4 стеариновой, 24 олеиновой, 7 линоленовой, 53 линолевой
Льняное	5 пальмитиновой, 4 стеариновой, 22 олеиновой, 52 линоленовой, 17 линолевой
Оливковое	55–83 олеиновой, 3,5–20 линолевой, 7–21 пальмитиновой
Подсолнечное	6 пальмитиновой, 4 стеариновой, 42 олеиновой, 1 линоленовой, 47 линолевой
Каранджи	5 пальмитиновой, 4 стеариновой, 38 олеиновой
Касторовое	87,5 рицинолевой, 1,5 пальмитиновой, 0,5 стеариновой, 5 олеиновой, 0,5 линоленовой, 4 линолевой
Рапсовое	4 пальмитиновой, 2 стеариновой, 56 олеиновой, 10 линоленовой, 26 линолевой

Другой смолой на биологической основе, успешно применяемой для производства широкого спектра товаров (обувь, очки, сотовые телефоны, автомобильные запчасти и др.), является эпоксицированное касторовое масло [21]. Третья культура для получения эпоксидных смол на биологической основе – льняное масло [22, 23].

В промышленности эпоксицированное соевое и льняное масло преимущественно используют в качестве альтернативного пластификатора и стабилизатора в поливинилхлориде вместо фталатов. Из-за своей потенциальной

токсичности фталаты могут вызывать астму, повреждение эндокринной и нервной системы. Кроме того, переработка вторичных сельскохозяйственных отходов, таких как рисовая солома, обрезки виноградной лозы, кукурузная шелуха, жмых сахарного тростника, канифоли и др., позволяет получать сырье для производства термореактивных смол.

Методы получения эпоксидных смол на основе растительного сырья

Существует два основных способа получения эпоксидных полимеров – эпоксидирование двойных связей и глицидирование гидроксильной группы присутствующих в молекулах ненасыщенных жирных кислот [16]. Доля гидроксильных групп и/или двойных связей, содержащихся в конкретном органическом сырье, определяет процесс его переработки. Так, например, эпоксидные мономеры из льняного или пальмового масла синтезируют путем эпоксидирования, тогда как эпоксидные мономеры из касторового масла – путем глицидирования [24].

Методом глицидирования остаточных гидроксильных групп европейская компания Specific Polymers синтезировала эпоксидные смолы. Основной темой их исследования является химическая модификация ванилина и флороглюцина. Ванилиновый спирт извлекали из лигнина, а флороглюцин – из водорослей [25, 26]. Оба продукта успешно синтезированы в промышленных масштабах и в настоящее время продаются под торговыми марками SP-9S-5-003 (триглицидиловый эфир флороглюцина) и SP-9S-5-005 (диглицидиловый эфир ванилинового спирта) (рис. 2 и 3).

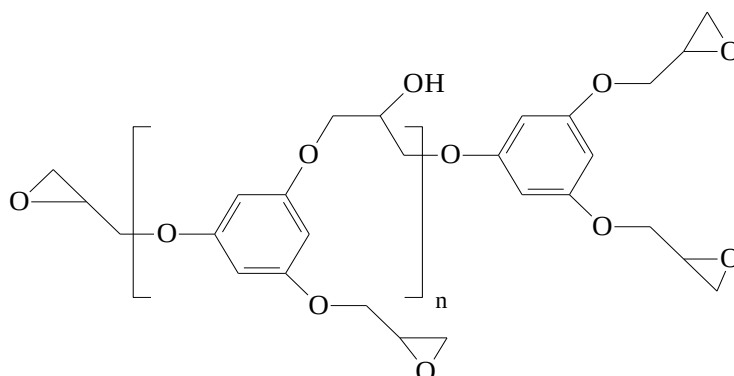


Рис. 2. Триглицидиловый эфир флороглюцина

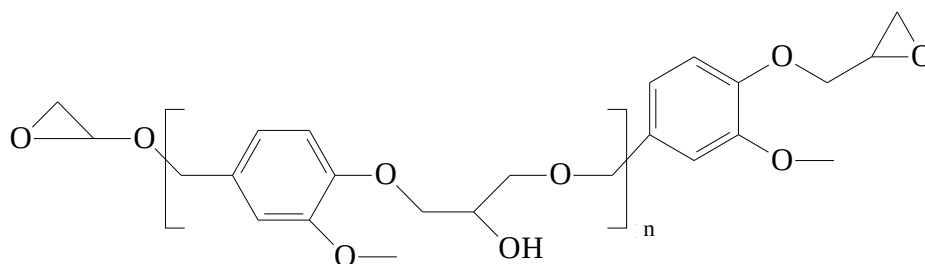


Рис. 3. Диглицидиловый эфир ванилинового спирта

В работе [27] показано, что эпоксидные смолы получены по реакции эпихлоргидрина с соевым маслом, предварительно гидроксильрованным с моно- или диэтиленгликолем соответственно. Таким образом, глицидольные группы образовывались не только на основной, но и на боковых цепях, что, по мнению

польских ученых, позволяет получать материалы на их основе с более низким водопоглощением и повышенными термической стабильностью и прочностью.

В частности, при производстве эпихлоргидрина, полученного из пропилена, стали использовать глицерин – основной побочный продукт в биодизельной промышленности. Эпихлоргидрин – традиционное химическое вещество на основе ископаемого сырья для промышленных целей, используемое в мировом масштабе в производственных процессах, включая получение эпоксидных смол и полимеров. Рынок эпихлоргидрина составляет ~2 млн тонн в год [28]. Технологическая схема его получения состоит из очистки глицерина, его реакции с соляной кислотой и конечной реакции с NaOH (рис. 4). Обе реакции являются сложными равновесными и требуют строгого контроля pH реакционной среды, количества неполярных растворителей, кислот и катализатора, который наиболее важен для выхода целевого продукта и регулирования доли побочных продуктов реакции. Применение, например, силиката титана в качестве катализатора в процессе приводит к протеканию нежелательных реакций – гидролиза и повторного окисления эпихлоргидрина, а также реакции эпихлоргидрина со спиртом [29–32].

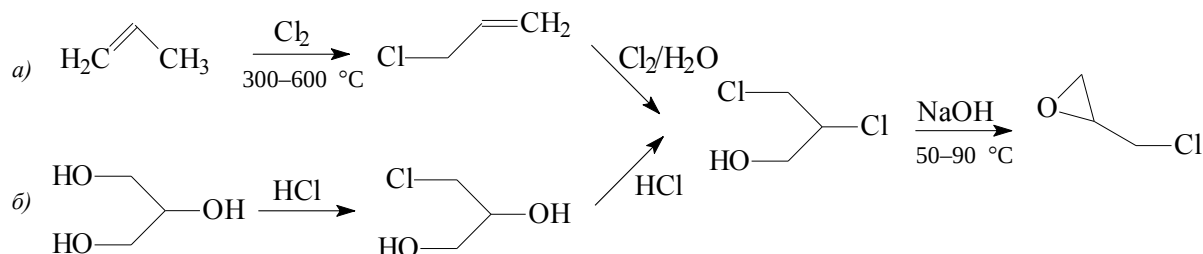


Рис. 4. Традиционная многостадийная реакция получения эпихлоргидрина (а) и процесс синтеза глицерина в эпихлоргидрин (б)

В России АО «ГК «Титан» в конце 2021 г. подтвердило намерение продолжить развитие планов по организации и производству крупного комплекса, включающего производство эпихлоргидрина, мощностью >50 тыс. тонн в год с установкой электролиза хлорида натрия. «В отличие от прежней, устаревшей схемы получения эпихлоргидрина из пропилена будет использована технология получения этого вещества из глицерина. Это поможет нам вовлечь в производство возобновляемые источники сырья – масличные культуры», – сообщил председатель совета директоров М.А. Сутягинский.

В настоящее время различают два вида эпокси́рования растительного сырья – химическое и химико-ферментативное.

Химическое эпокси́рование растительных масел – это процесс присоединения одного атома кислорода к двойной связи (C=C) в молекуле ненасыщенной жирной кислоты с использованием химических окислителей, в качестве которых обычно используют перкарбоновые кислоты, неорганические и органические пероксиды (рис. 5). В зависимости от типа исходного сырья индивидуально подбирают дополнительные условия реакции (температуру, растворитель, гомогенный или гетерогенный катализатор и др.). Глубину протекания реакции эпокси́рования контролируют напрямую и косвенно через содержание кислорода в оксигане и/или йодное число соответственно.

В свою очередь, среди методов химического эпокси́рования можно выделить традиционное эпокси́рование (реакция открыта в 1909 г. российским химиком-органиком Н.А. Прилежаевым), эпокси́рование кислотными ионообменными смолами и катализируемое металлами эпокси́рование [17, 15].

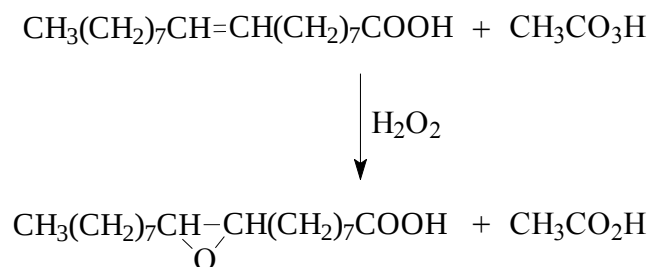
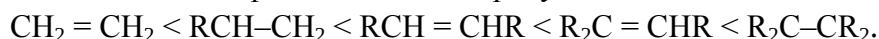


Рис. 5. Схема эпексидирования олеиновой кислоты

Первый процесс называется эпексидированием по Прилежаеву. Реакцию проводят в инертных растворителях (гексане, бензоле, метилхлориде, хлороформе, тетрагхлорметане и др.) при температурах от -10 до $+60$ °C в присутствии сильных минеральных кислот (соляной, азотной, фосфорной и серной), которые выступают в качестве катализатора реакций с выходом продукта реакции 60–80 %. Реакционная способность непредельных соединений в реакции с надкислотами определяется их химическим строением, и прежде всего природой заместителя при двойной связи. Наличие электронодонорных алкильных групп заметно ускоряет реакцию. Реакционная способность замещенных олефинов меняется в ряду



Электроноакцепторные заместители, наоборот, замедляют реакцию.

Однако данный процесс не обладает селективностью по отношению к эпексидам из-за присутствия в смеси гомогенного катализатора, что приводит к такой проблеме, как отделение конечных продуктов от кислых побочных [14].

Вторая технология основана на применении металлических катализаторов – серебра, титана, вольфрама, рения, молибдена, нитрила и др. Так, широко используется в данной технологии реакция окисления этилена кислородом воздуха на серебряном катализаторе при температуре 250–300 °C с образованием эпексидэтана (этиленоксида), который является основой для лаков и красок при синтезе эпексидных смол (рис. 6). Мировое производство этиленоксида составляет 5 млн тонн в год.

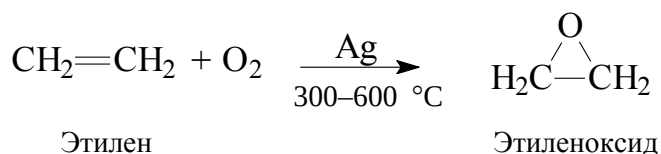


Рис. 6. Схема производства этиленоксида

Однако использование металлического серебра в качестве катализатора в процессе эпексидирования также нецелесообразно, поскольку оно работает только с простыми этиленовыми субстратами [33].

Недостатками данной технологии является необходимость постоянно поддерживать чистоту катализаторов, очищать их от образующихся оксидов и солей, которые являются «каталитическим ядом», кроме того, требуются дополнительные затраты по очистке смол от примесей металла.

Третий метод – эпексидирование кислотными ионообменными смолами, применяемыми в качестве катализатора. С точки зрения технологичности, экологической безопасности и эффективности эпексидирование растительных масел в одну стадию – очень удобный процесс. Эпексидирование проводят пероксикислотой,

генерируемой *in situ* из карбоновой кислоты (муравьиной/уксусной), и перекисью водорода в присутствии кислотного катализатора, широко используемого в промышленности. Однако применение минеральной кислоты в качестве катализатора эпоксицирования неэффективно из-за проблем, связанных с отделением катализатора от продукта реакции. Сделать процесс конкурентоспособным можно при использовании ионообменного катализатора вместо традиционного гомогенного при эпоксицировании непредельных соединений [34–37].

Ионообменные смолы представляют собой твердые полимеры, ограниченно набухающие в растворах электролитов и в органических растворителях. Кислотно-ионообменные смолы являются гетерогенными катализаторами, что позволяет не только проводить высокоселективные реакции эпоксицирования, но и снизить побочные реакции, а также значительно упростить очистку эпоксидных олигомеров [38].

Одной из перспективных промышленно выпускаемых сильнокислотных ионообменных смол является продукция компании Rohm & Hass торговой марки Amberlite IR-120, представляющая собой сульфонированный сополимер стирола и дивинилбензола. С ее использованием в университете Adama Science and Technology (Эфиопия) [37] эпоксицировано верониное масло (рис. 7) с выходом целевого продукта 80 % под действием пероксимуравьиной кислоты, образующейся *in situ* в результате реакции пероксида водорода и муравьиной кислоты.

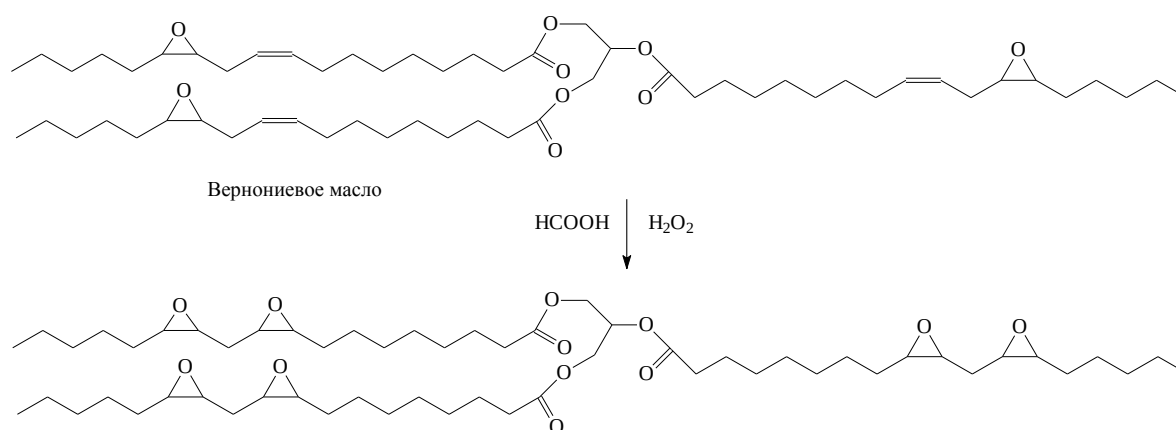


Рис. 7. Эпоксицирование верониного масла под действием кислой ионообменной смолы

Аналогичные исследования проводили в Индийском институте технологий. Масло канолы, содержащее 60 % олеиновой и 20 % линолевой кислоты, эпоксицировано с 90%-ной конверсией. Реакцию проводили с использованием пероксикислоты, полученной *in situ* из перекиси водорода и карбоновой кислоты (уксусной или муравьиной) на основе ионообменной смолы торговой марки Amberlite IR-120H. При этом катализатор пригоден для повторного использования и демонстрирует незначительную потерю активности [39]. Таким образом, в настоящее время данная техника является наиболее эффективным и экологичным методом эпоксицирования.

Химико-ферментативное эпоксицирование [40, 41] – относительно новая методика, основанная на обработке растительного сырья специально подобранными ферментами (липазами) – например, иммобилизованной липазой *Candida antarctica* Lipase B [18]. Ферментативный подход к синтезу эпоксидных олигомеров является более простой и энергоэффективной альтернативой химическому процессу,

а отсутствие растворителей и хороший выход продукта дополнительно приводят к экономии в процессах разделения продуктов.

Ненасыщенные карбоновые кислоты превращаются в перкарбоновые кислоты под действием иммобилизованной липазы из Novozym 435R, являются только промежуточными продуктами и сами эпексидируются с хорошими выходами и почти без побочных реакций. Установлено, что механизм переноса кислорода – преимущественно межмолекулярный, а образование перкарбоновых кислот протекает по двум различным каталитическим реакциям. При этом молекула липазы стабильна в условиях реакции и может повторно использоваться до 15 раз для производства.

Таким образом, исследователи из Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems (Германия) перешли от химического эпексидирования растительных масел (льняного и эфирного из молдавского змееголова) к процессу на основе ферментов. Ферментирование масла происходит при температуре 40 °С, что позволяет значительно снизить энергозатраты на производстве [42]. Однако, несмотря на более высокую экологичность и отсутствие необходимости в отмывке от примесей солей металлов, данный процесс характеризуется низкой стабильностью липазы в используемых условиях реакции, требует индивидуального подбора ферментов под тип перерабатываемого сырья и в настоящее время по продолжительности технологического процесса и выходу целевого продукта уступает методу ионообменных смол. Так, в работе [43] указано, что данный фермент не подходит для процесса эпексидирования из-за его низкой стабильности при повышенных температурах и высокой концентрации перекиси водорода.

Для всех перечисленных методов химического эпексидирования дополнительно можно выделить общие факторы, влияющие на выход целевого продукта. К ним можно отнести температуру реакции, концентрацию и тип органических кислот (уксусная, муравьиная и бензойная), используемых в водной фазе для взаимодействия с перекисью с образованием пероксикислот, которые, в свою очередь, переходят в органическую фазу и вступают в реакцию с растительным маслом с образованием глицидольных групп. При этом органические кислоты участвуют не только в реакции образования оксиранового кольца, но и выступают в качестве реагента при гидролизе оксиранового кольца [44, 45].

Последним, но не менее важным условием является соотношение «перекись/двойная связь». Наиболее распространенным донором кислорода, используемым в процессе эпексидирования, является перекись водорода – благодаря ее промышленной доступности, стабильности при хранении и работе, а также плохой растворимости в маслах, что снижает затраты на дополнительную очистку эпексидных олигомеров от перекиси. При этом чаще всего используют данное молярное соотношение, равное 0,8 [46]. Исследования показали, что в жирных кислотах переход ненасыщенных групп в глицидольные возрастает с увеличением концентрации перекиси водорода, однако молярное соотношение «перекись/двойная связь» >2,5 приводит к снижению стабильности образующихся эпексидных групп. С другой стороны, низкая концентрация перекиси значительно уменьшает скорость реакции эпексидирования двойных связей в жирных кислотах [47].

Заключения

Растительные масла использовали в качестве связующих, клеев или добавок в красках и покрытиях на протяжении многих веков, начиная со времен наскальных рисунков, однако с начала XIX в. они уже не могли обеспечивать возросшие требования к разрабатываемым материалам. Спустя столетие, в новом технологическом укладе,

в первую очередь из-за возросших требований экологической безопасности, ученые вновь стали возвращаться к «истокам зеленой химии». Как показала практика, при использовании инновационных продуктов и сочетаний различного сырья на биологической основе, характеризующегося низкой стоимостью, необходимыми эксплуатационными характеристиками и отвечающего требованиям экологической безопасности, возможно создание новых полимерных материалов, применяемых в различных отраслях жизнедеятельности человека. Использование модифицированного растительного сырья вместо материалов на нефтехимической основе станет темой для перспективных исследований и разработок добавок для клеев, красок или композиционных материалов.

В настоящее время существует несколько технологий получения эпоксидных смол из растительного сырья. К ним относятся ферментативный подход, эпоксидирование по Прилежаеву, эпоксидирование кислотными ионообменными смолами и катализируемое металлами эпоксидирование. Вследствие технологичности, экологической безопасности и эффективности эпоксидирование растительных масел в одну стадию, т. е. пероксикислотой, генерируемой *in situ* из карбоновой кислоты (муравьиной/уксусной), перекисью водорода в присутствии кислотного катализатора, широко используется в промышленности. Однако применение минеральной кислоты в качестве катализатора неэффективно из-за проблем, связанных с его отделением от продукта реакции. Сделать процесс конкурентоспособным можно при использовании ионообменного катализатора вместо традиционного гомогенного при эпоксидировании непредельных соединений. Применение ферментов также является простой и энергоэффективной альтернативой химическому процессу, а отсутствие растворителей и хороший выход продукта дополнительно приводят к экономии в процессах разделения продуктов. Однако основное ограничение – низкая стабильность липазы в используемых условиях реакции.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. 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 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
2. 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.
3. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. Vol. 1687. P. 012031.
4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 22.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (64). Ст. 08. URL: <http://journal.viam.ru> (дата обращения: 22.04.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.

7. Готлиб Е.М., Вдовина Т.В., Ямалеева Е.С. Повышение биоразлагаемости эпоксидных материалов за счет модификации растительными маслами и их кислородсодержащими производными // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. № 4. С. 700–707. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-700-707.
8. Костин А. Биопластики: перспективы в России // Пластикс. 2015. № 3 (143). С. 44–50.
9. Samarth N.B., Mahanwar P.A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material – Review // Open Journal of Organic Polymer Materials. 2015. No. 5. P. 1–22. DOI: 10.4236/ojopm.2015.5100.
10. Прохоренко С.В., Иванчева А.Д. Состояние и проблемы утилизации полимерных материалов // Полимеры-деньги. 2007. № 4. С. 27–32.
11. Straathof A.J.J., Bampouli A. Potential of commodity chemicals to become bio-based according to maximum yields and petrochemical prices // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2017. No. 11 (5). P. 798–810. DOI: 10.1002/bbb.1786.
12. FDA Regulations on Bisphenol A (BPA). Use in Food Contact Application. URL: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/bisphenol-bpa-use-food-contact-application#regulations> (дата обращения: 26.04.2022).
13. Wang S., Wong D.S., Jang S., Huang S. Novel plant-wide process design for producing dichlorohydrin by glycerol hydrochlorination // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. Vol. 73. P. 50–61. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.05.055.
14. Zhu J., Garg A., Mekhissi K., Chandradhekhara K. Curing and mechanical characterization of a soybased epoxy resin system // Journal of Applied Polymer Science. 2004. Vol. 91. No. 6. P. 3513–3518.
15. Tan S.G., Chow W.S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2010. Vol. 49. P. 1581–1590.
16. Latif F.E.A., Zainal A.Z., Cardona F. et al. Bio-Resin Production through Ethylene Unsaturated Carbon Using Vegetable Oils // Processes. 2020. No. 8 (1). P. 2–15. DOI: 10.3390/pr8010048.
17. Baroncini E.A., Yadav S.K., Palmese G.R., Stanzione J.F. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents // Journal of Applied Polymer Science. 2016. Vol. 45. P. 133. DOI: 10.1002/app.44103.
18. Salimon J., Haron M.D.J., Jahangirian H. et al. Lipase Epoxidation Optimizing of Jatropha Curcas Oil Using Perlauric Acid // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2014. Vol. 9. P. 1159–1169.
19. Dodiuk H., Goodman S.H. Handbook of Thermoset Plastics. San Diego: William Andrew, 2014. 768 p.
20. Markets M.A. Epoxidized Soybean Oil Market by Raw Material, by Applications, by End-Use Industry, by Region-Global Trends and Forecast to 2020: Markets and Markets. 2015. URL: <https://www.prnewswire.com/news-releases/epoxidized-soybean-oil-market-by-raw-material-by-application-by-end-use-industry-by-region---global-trends-and-forecasts-to-2020-300142755.html> (дата обращения: 27.04.2022).
21. Thermoplastic composites: recyclable materials. URL: <https://www.arkema.com/en/markets-and-solutions/solutions/biobased> (дата обращения: 27.04.2022).
22. Samper M.D., Petrucci R., Sanchez-Nacher L. et al. New Environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics // Composites. Part B: Engineering. 2015. Vol. 71. P. 203–209.
23. Cavusoglu J., Cayli G. Polymerization reactions of epoxidized soybean oil and maleate esters of oil-soluble resoles // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol. 7. P. 132. DOI: 10.1002/app.41457.
24. Benyahya S., Aouf C., Caillol S. et al. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins // Industrial Crops and Products. 2014. Vol. 53. P. 296–307.
25. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process // Green Chemistry. 2016. No. 18. P. 712–725.

26. Ding J., Ur Rahman O., Peng W. et al. A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne Graphene/Epoxy coatings // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 427. P. 981–991. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2017.08.224.
27. Czub P. Kompozycje epoksydowe z wykorzystaniem modyfikowanych olejów roeliniowych // *Polimery*. 2008. Vol. 53. P. 182–189.
28. Lari G.M., Pastore G., Mondelli C., Pérez-Ramírez J. Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides // *Green Chemistry*. 2018. No. 20 (1). P. 148–159.
29. Wang M., Zhou J., Mao G., Zheng X. Synthesis of TS-1 from an inorganic reactant system and its catalytic properties for allyl chloride epoxidation // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. Vol. 51 (39). P. 12730–12738.
30. Almena A., Martín M. Technoeconomic Analysis of the Production of Epichlorohydrin from Glycerol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. Vol. 55 (12). P. 3226–3238.
31. Лукин П.М., Савельев А.Н., Савельев Н.И. Малоотходная технология производства эпихлоргидрина из глицерина // *Экология и промышленность России*. 2016. № 20 (6). С. 8–13. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-6-8-13.
32. Дмитриев Г.С., Хаустов Е.Н., Занавескин Л.Н. Синтез эпихлоргидрина из отходов производства биодизеля. URL: <http://refdb.ru/look/1174105-p3.html> (дата обращения: 28.04.2022).
33. Manthey N.W., Cardona F., Aravinthan T. Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 125. P. 511–517.
34. Cai S., Wang L. Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters in the Presence of SO₃H-functional Bronsted Acidic Ionic Liquid as Catalyst // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2011. Vol. 19. P. 57–63.
35. Sinadinović-Fišer S., Janković M., Borota O.M. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion-exchange resin // *Chemical Engineering and Processing*. 2012. Vol. 62. P. 106–113.
36. Leveneur S., Zheng J., Taouk B. et al. Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxydicarboxylic acid // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45. P. 1449–1458.
37. Zeleke T.D., Ayana Y.M. Epoxidation of Vernonia Oil in Acidic Ion Exchange Resin // *American Journal of Applied Chemistry*. 2017. No. 5 (1). P. 1–6.
38. Manthey N.W., Cardona F., Aravinthan T. Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 125. P. 511–517.
39. Mungroo R., Pradhan N.C., Goud V., Dalai A.K. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2008. Vol. 85 (9). P. 887–896. DOI: 10.1007/s11746-008-1277-z.
40. Abdullah B.M., Salimon J. Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages // *Journal of Applied Sciences*. 2010. Vol. 10. P. 1545–1553. DOI: 10.3923/jas.2010.1545.1553.
41. Uyama H., Kuwabara M., Tsujimoto T., Kobayashi S. Enzymatic synthesis and curing of biodegradable epoxidecontaining polyesters from renewable resources // *Biomacromolecules*. 2003. Vol. 4 (2). P. 211–215. DOI: 10.1021/bm0256092.
42. Eitner J., Kraft M. Eco-friendly formulations based on vegetable oils. URL: <https://renewable-carbon.eu/news/eco-friendly-formulations-based-on-vegetable-oils> (дата обращения: 28.04.2022).
43. Saurab T., Patnaik M., Bhagt S.L., Renge V.C. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review // *International Journal of Emerging Technology and Advanced*. 2011. Vol. 2. P. 491–501.
44. Goud V.V., Dinda S., Paatwardhan A.V., Pradhan N.C. Epoxidation of Jatropha (*Jatropha curcas*) oil by peroxyacids // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2010. Vol. 5. P. 346–354.
45. Mushtaq M., Tan I.B., Devi C. et al. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters derived from Jatropha oil // *Proceedings of the 2011 National Postgraduate Conference (Kuala Lumpur, Malaysia, 19–20 September 2011)*. Institute of electrical and electronics engineers, 2011. Vol. 11. P. 1–4.

46. Oyama S.T. Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis. Blacksburg: Elsevier, 2008. URL: <http://www.elsevier.com> (дата обращения: 29.04.2022).
47. Goud V.V., Patwardhan A.V., Dinda S., Pradhan N.C. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin // Chemical Engineering Science. 2007. Vol. 62. P. 4065–4076.

References

1. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
2. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Development of FSUE «VIAM» in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tehnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
3. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, vol. 1687, p. 012031.
4. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 22, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
7. Gotlib E.M., Vdovina T.V., Yamaleeva E.S. Increasing the biodegradability of epoxy materials due to modification with vegetable oils and their oxygen-containing derivatives. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*, 2020, vol. 10, no. 4, pp. 700–707. DOI: 10.21285/2227-2925-2020-10-4-700-707.
8. Kostin A. Bioplastics: prospects in Russia. *Plastiks*, 2015, no. 3 (143), pp. 44–50.
9. Samarth N.B., Mahanwar P.A. Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material – Review. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2015, no. 5, pp. 1–22. DOI: 10.4236/ojopm.2015.5100.
10. Prokhorenko S.V., Ivancheva A.D. State and problems of utilization of polymeric materials. *Polymers-money*, 2007, no. 4, pp. 27–32.
11. Straathof A.J.J., Bampouli A. Potential of commodity chemicals to become bio-based according to maximum yields and petrochemical prices. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2017, no. 11 (5), pp. 798–810. DOI: 10.1002/bbb.1786.
12. FDA Regulations on Bisphenol A (BPA). Use in Food Contact Application. Available at: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/bisphenol-bpa-use-food-contact-application#regulations> (accessed: April 26, 2022).
13. Wang S., Wong D.S., Jang S., Huang S. Novel plant-wide process design for producing dichlorohydrin by glycerol hydrochlorination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, vol. 73, pp. 50–61. DOI: 10.1016/j.jtice.2016.05.055.
14. Zhu J., Garg A., Mekhissi K., Chandradhekhara K. Curing and mechanical characterization of a soybased epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 91, no. 6, pp. 3513–3518.
15. Tan S.G., Chow W.S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2010, vol. 49, pp. 1581–1590.
16. Latif F.E.A., Zainal A.Z., Cardona F. et al. Bio-Resin Production through Ethylene Unsaturated Carbon Using Vegetable Oils. *Processes*, 2020, no. 8 (1), pp. 2–15. DOI: 10.3390/pr8010048.

17. Baroncini E.A., Yadav S.K., Palmese G.R., Stanzione J.F. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, vol. 45, pp. 133. DOI: 10.1002/app.44103.
18. Salimon J., Haron M.D.J., Jahangirian H. et al. Lipase Epoxidation Optimizing of *Jatropha Curcas* Oil Using Perlauric Acid. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 2014, vol. 9, pp. 1159–1169.
19. Dodiuk H., Goodman S.H. *Handbook of Thermoset Plastics*. San Diego: William Andrew, 2014, 768 p.
20. Markets M.A. Epoxidized Soybean Oil Market by Raw Material, by Applications, by End-Use Industry, by Region-Global Trends and Forecast to 2020: Markets and Markets. 2015. Available at: <https://www.prnewswire.com/news-releases/epoxidized-soybean-oil-market-by-raw-material-by-application-by-end-use-industry-by-region---global-trends-and-forecasts-to-2020-300142755.html> (accessed: April 27, 2022).
21. Thermoplastic composites: recyclable materials. Available at: <https://www.arkema.com/en/markets-and-solutions/solutions/biobased> (accessed: April 27, 2022).
22. Samper M.D., Petrucci R., Sanchez-Nacher L. et al. New Environmentally friendly composite laminates with epoxidized linseed oil (ELO) and slate fiber fabrics. *Composites. Part B: Engineering*, 2015, vol. 71, pp. 203–209.
23. Cavusoglu J., Cayli G. Polymerization reactions of epoxidized soybean oil and maleate esters of oil-soluble resoles. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 7, p. 132. DOI: 10.1002/app.41457.
24. Benyahya S., Aouf C., Caillol S. et al. Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Industrial Crops and Products*, 2014, vol. 53, pp. 296–307.
25. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process. *Green Chemistry*, 2016, no. 18, pp. 712–725.
26. Ding J., Ur Rahman O., Peng W. et al. A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne Graphene/Epoxy coatings. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 427, pp. 981–991. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2017.08.224.
27. Czub P. Kompozycje epoksydowe z wykorzystaniem modyfikowanych olejów roeliny. *Polimery*, 2008, vol. 53, pp. 182–189.
28. Lari G.M., Pastore G., Mondelli C., Pérez-Ramírez J. Towards sustainable manufacture of epichlorohydrin from glycerol using hydrotalcite-derived basic oxides. *Green Chemistry*, 2018, no. 20 (1), pp. 148–159.
29. Wang M., Zhou J., Mao G., Zheng X. Synthesis of TS-1 from an inorganic reactant system and its catalytic properties for allyl chloride epoxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51 (39), pp. 12730–12738.
30. Almena A., Martín M. Technoeconomic Analysis of the Production of Epichlorohydrin from Glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol. 55 (12), pp. 3226–3238.
31. Lukin P.M., Saveliev A.N., Saveliev N.I. Low-waste technology for the production of epichlorohydrin from glycerin. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2016, no. 20 (6), pp. 8–13. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-6-8-13.
32. Dmitriev G.S., Khaustov E.N., Zhanaveskin L.N. Synthesis of epichlorohydrin from biodiesel production waste. Available at: <http://refdb.ru/look/1174105-p3.html> (accessed: April 28, 2022).
33. Manthey N.W., Cardona F., Aravinthan T. Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 125, pp. 511–517.
34. Cai S., Wang L. Epoxidation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters in the Presence of SO₃H-functional Bronsted Acidic Ionic Liquid as Catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, vol. 19, pp. 57–63.
35. Sinadinović-Fišer S., Janković M., Borota O.M. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion-exchange resin. *Chemical Engineering and Processing*, 2012, vol. 62, pp. 106–113.

36. Leveneur S., Zheng J., Taouk B. et al. Interaction of thermal and kinetic parameters for a liquid-liquid reaction system: Application to vegetable oils epoxidation by peroxycarboxylic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, vol. 45, pp. 1449–1458.
37. Zeleke T.D., Ayana Y.M. Epoxidation of Vernonia Oil in Acidic Ion Exchange Resin. *American Journal of Applied Chemistry*, 2017, no. 5 (1), pp. 1–6.
38. Manthey N.W., Cardona F., Aravinthan T. Cure kinetic study of epoxidized hemp oil cured with a multiple catalytic system. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 125, pp. 511–517.
39. Mungroo R., Pradhan N.C., Goud V., Dalai A.K. Epoxidation of Canola Oil with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Acidic Ion Exchange Resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2008, vol. 85 (9), pp. 887–896. DOI: 10.1007/s11746-008-1277-z.
40. Abdullah B.M., Salimon J. Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. *Journal of Applied Sciences*, 2010, vol. 10, pp. 1545–1553. DOI: 10.3923/jas.2010.1545.1553.
41. Uyama H., Kuwabara M., Tsujimoto T., Kobayashi S. Enzymatic synthesis and curing of biodegradable epoxidecontaining polyesters from renewable resources. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4 (2), pp. 211–215. DOI: 10.1021/bm0256092.
42. Eitner J., Kraft M. Eco-friendly formulations based on vegetable oils. Available at: <https://renewable-carbon.eu/news/eco-friendly-formulations-based-on-vegetable-oils> (accessed: April 28, 2022).
43. Saurab T., Patnaik M., Bhagt S.L., Renge V.C. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review. *International Journal of Emerging Technology and Advanced*, 2011, vol. 2, pp. 491–501.
44. Goud V.V., Dinda S., Paatwardhan A.V., Pradhan N.C. Epoxidation of Jatropha (*Jatropha curcas*) oil by peroxyacids. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, vol. 5, pp. 346–354.
45. Mushtaq M., Tan I.B., Devi C. et al. Epoxidation of Fatty Acid Methyl Esters derived from Jatropha oil. *Proceedings of the 2011 National Postgraduate Conference (Kuala Lumpur, Malaysia, 19–20 September 2011)*, 2011, vol. 11, pp. 1–4.
46. Oyama S.T. *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. Blackburg: Elsevier, 2008. Available at: <http://www.elsevier.com> (accessed: April 29, 2022).
47. Goud V.V., Patwardhan A.V., Dinda S., Pradhan N.C. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. *Chemical Engineering Science*, 2007, vol. 62, pp. 4065–4076.

Информация об авторах

Ткачук Анатолий Иванович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Любимова Анастасия Сергеевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кузнецова Полина Андреевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Anatoly I. Tkachuk, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia S. Lyubimova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Polina A. Kuznetsova, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 03.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.06.2022.

The article was submitted 03.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 06.06.2022.

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-65-76

ПРОИЗВОДСТВО ГИДРОЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ В РОССИИ (обзор)

Л.С. Седова¹, Е.В. Долгова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Статья содержит сведения о гидрожидкостях, используемых в мире и российской авиации в настоящее время. Приведена краткая информация о гидравлических системах. Указаны сведения о зарубежных гидрожидкостях, таких как Skydrol™ и Hyjet™ и отечественных рабочих жидкостях марок НГЖ-5у, ЛЗ-МГ-2 и 7-50С-3, а также гидравлических маслах марок МГЕ-10А и АМГ-10. Указаны основные российские предприятия, занимавшиеся производством гидрожидкостей в течение последних 40 лет. Представлена информация по современным разработкам составов гидрожидкостей в РФ.

Ключевые слова: гидравлическая система, гидравлическая жидкость, самолет, рабочая жидкость НГЖ-5у, рабочая жидкость ЛЗ-МГ-2, рабочая жидкость 7-50С-3, гидравлическое масло МГЕ-10А, масло АМГ-10

Для цитирования: Седова Л.С., Долгова Е.В. Производство гидрожидкостей для авиационной техники в России (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-65-76.

Scientific article

PRODUCTION OF HYDROLIQUIDS FOR AVIATION ENGINEERING IN RUSSIA (review)

L.S. Sedova¹, E.V. Dolgova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article contains information about hydraulic fluids used in the foreign and Russian aviation at the present time. Brief information about hydraulic systems is given. Information is provided on foreign hydraulic fluids such as Skydrol™ and Hyjet™ and domestic working fluids named NGZh-5u, LZ-MG-2, 7-50S-3 and hydraulic oils of the MGE-10A, AMG-10 brands. The main Russian enterprises engaged in the production of hydraulic fluids over the past 40 years are indicated. Information on modern developments of hydraulic fluid compositions in the Russian Federation is presented.

Keywords: hydraulic system, hydraulic fluid, aircraft, hydraulic fluid NGZh-5u, hydraulic fluid LZ-MG-2, hydraulic fluid 7-50C-3, hydraulic oil MGE-10A, oil AMG-10

For citation: Sedova L.S., Dolgova E.V. Production of hydrolíquids for aviation engineering in Russia (review). Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-65-76.

Введение

Создание современных летательных аппаратов требует разработки новых материалов, а также проектирования узлов и агрегатов, позволяющих достичь высоких показателей летных характеристик [1–3]. В настоящее время в области самолетостроения применяются три основные системы дистанционного управления: электрическая, пневматическая и гидравлическая.

В данной статье рассмотрены гидравлические жидкости (гидрожидкости), применяемые на воздушных судах Российской Федерации, в качестве рабочих жидкостей в наиболее распространенной гидравлической системе управления (гидросистеме). Основным назначением таких систем является передача на расстояние мощности, необходимой для приведения в действие агрегата с помощью рабочего тела – гидрожидкости, которая является рабочей средой гидросистемы [4], например, для обеспечения работоспособности механизмов подъема и выпуска шасси, закрылков, люков, створок, а также управления узлами силовой установки, устройством гасителя колебаний, торможения колес и т. д.

Широкое использование гидравлики в летательных аппаратах обусловлено тем, что при небольших габаритах гидросистема обладает малой инерционностью и, как следствие, обеспечивает оперативное действие исполнительных механизмов. К недостаткам можно отнести относительно большую массу рабочего тела, трубопроводов и агрегатов, а также зависимость их работы от температуры окружающей среды, что во многом определяется типом используемой гидрожидкости. Помимо этого, в случае нарушения целостности трубопроводов и агрегатов теряется герметичность, что может привести к отказу гидравлической системы.

Характер управления гидроагрегатами, устойчивость эксплуатационных характеристик [5–8] и надежность работы системы в целом в большой степени зависят от свойств применяемой рабочей гидрожидкости. Агрегаты и системы-потребители расположены на самолете в различных частях конструкции, удаленных друг от друга. Для управления ими необходима гидросистема, разветвленная по всему воздушному судну, что, в свою очередь, не позволяет обеспечить единые температурные условия работы узлов при эксплуатации самолета. С учетом этого исследования и разработка гидрожидкостей всегда направлены на улучшение эксплуатационных характеристик гидроагрегатов.

Требования к гидравлическим жидкостям

Развитие и усовершенствование летательных аппаратов привело к расширению областей применения гидросистем и, как следствие, к увеличению перечня требований, предъявляемых к гидрожидкостям. Это в первую очередь касается основных характеристик гидрожидкостей, которые определяют длительную и безаварийную эксплуатацию гидросистемы в заданных условиях.

К наиболее значимым эксплуатационным характеристикам гидрожидкостей можно отнести малую плотность, высокую теплопроводность, гидролитическую устойчивость, термоокислительную стабильность, низкую коррозионную активность, а также хорошие вязкостные свойства в широком диапазоне температур. Вязкость гидрожидкости должна оставаться стабильной в процессе эксплуатации под действием механических и динамических нагрузок. Важна также способность гидрожидкости создавать смазочную пленку даже при малой вязкости.

Если учитывать температуры эксплуатации, то современные гидрожидкости должны быть пригодны к использованию в температурном диапазоне по меньшей мере от –54 до +135 °С, поскольку при данных температурах невозможно применение воды или смазочных масел на растительной основе.

Следует также отметить требования к взрывобезопасности гидрожидкостей. Гидрожидкость должна характеризоваться низким давлением насыщенных паров, высокими значениями температур кипения и самовоспламенения, а для выполнения требований по пожаробезопасности (при разгерметизации гидросистемы в аварийной ситуации) температура вспышки паров жидкости должна быть не менее 160 °С.

Помимо вышеперечисленного, гидрожидкости должны быть нетоксичными и иметь низкую стоимость.

При создании первых авиационных гидрожидкостей в качестве основы использовали растительные масла. В настоящее время наряду с материалами на масляной основе используют различные синтетические вещества, такие как α -полиолефины, эфиры кремниевой и фосфорной кислот, галоидированные углеводороды, сложные органические эфиры, полиорганосилоксаны, гликоли, водомасляные эмульсии, силаны и т. д.

Распространенные гидравлические жидкости, используемые за рубежом

Свойства гидравлических жидкостей, используемых в военных и пассажирских самолетах, зависят от задач конкретного применения и окружающей среды [9]. Далее приведены некоторые из них, применяемые в зарубежной авиации.

Гидравлическая жидкость MIL-H-5606 используется на многих самолетах более 50 лет – например, на некоторых самолетах военно-воздушных сил США и бизнес-джетах. Однако она легко воспламеняется, что, по-видимому, являлось причиной крушения военных самолетов в прошлом, поэтому в настоящее время использование этой жидкости ограничено.

Гидравлическая жидкость MIL-H-83282, используемая в самолетах с 1982 г., популярна в первую очередь в связи с тем, что она намного менее воспламеняема, чем жидкость MIL-H-5606. Однако она более вязкая при низких температурах – нижний предел эксплуатации всего –40 °С.

Гидравлическая жидкость MIL-H-87257, используемая в самолетах C135, E3 и U2, менее горюча, чем жидкость MIL-H-5606, и может сохранять текучесть при температуре до –54 °С, поэтому она стала более востребованной для применения в новых самолетах.

Производимая компанией Eastmen Aviation Solutions по технологии Skydrol™ жидкость на основе эфира фосфорной кислоты стала популярной в отрасли как первая огнестойкая гидравлическая жидкость.

Гидрожидкость HyJet™ производства компании ExxonMobil совместима со всеми гидравлическими жидкостями типов IV и V, эластомерами и другими материалами гидравлических систем.

Mobil HyJet V – огнестойкая гидравлическая жидкость на основе эфира фосфорной кислоты, одобренная для всех коммерческих авиационных систем с гидравлическим давлением 5000 PSI (34 МПа).

Помимо этого, гидравлические жидкости для авиации производятся фирмами Shell и NYCO [10].

Гидравлические жидкости в российской авиации

Развитие российской авиации привело к расширению областей применения гидросистем и, как следствие, к увеличению перечня требований, предъявляемых к гидрожидкостям. Так, повышение температур эксплуатации узлов и агрегатов воздушных судов потребовало увеличения температур самовоспламенения и вспышки рабочего тела гидросистемы. Большое внимание стало уделяться термоокислительной стабильности, коррозионной активности и т. д.

В настоящее время в гидросистемах российских самолетов в качестве рабочих жидкостей широко применяются отечественные гидрожидкости типа 7-50С-3 и масло АМГ-10 [11], а также зарубежные жидкости марок Skydrol LD-4, Skydrol 500В-4, HyJet-IV-A^{plus} и Nycolube 934. Сопоставление российских разработок с импортными аналогами представлено в табл. 1.

Таблица 1

Российские гидрожидкости и их зарубежные аналоги [12]

Отечественные гидрожидкости (ГОСТ, ТУ)	Зарубежные гидрожидкости		
	Торговая марка	Спецификация	Фирма-производитель
7-50С-3 (ГОСТ 20734–75)	NYCOLUBE 934	CG 94-0120	NYCO (Франция)
АМГ-10 (ГОСТ 6794–2017)	AeroShell Fluid 41 Mobil Aero HF Hydraunycoil FH 51 ROYCO 756	MIL-PRF-5606-H	Shell (Германия) ExxonMobil (США) NYCO (Франция) Royal Lubricants (США)
МГЕ-10А (ТУ 38.401-58-337–2003)	Hydraunycoil FH 16	–	NYCO (Франция)
НГЖ-5у (ТУ 38.401-58-57–93)	HyJet-IV-A ^{plus} Skydrol 500В-4 Skydrol LD-4	SAE AS 1241	ExxonMobil (США) Solutia (США) Solutia(США)
ЛЗ-МГ-2 (ТУ 38.401-58-336–2003)	Аналоги не указаны	–	–

На воздушных судах также применяется гидравлическое масло МГЕ-10А с невысокой рабочей температурой, которое представляет собой загущенную нефтяную основу с антиокислительной и противоизносной присадками. Масло МГЕ-10А предназначено в качестве рабочей жидкости для гидравлических устройств, работающих в интервале температур от –55 до +100 °С.

В 1993 г. во ВНИИ НП совместно с ВИАМ была разработана негорючая гидрожидкость НГЖ-5у с температурой самовоспламенения >590 °С и температурой вспышки в открытом тигле >155 °С. Температурный интервал использования жидкости находился в пределах от –60 до +125 °С с перегревами до 150 °С. По своей природе жидкость представляла собой смесь эфиров фосфорной кислоты с присадками, улучшающими вязкостные, антигидролизные, антиокислительные, антикоррозионные и антиэрозионные свойства. В настоящее время ПАО «НК Роснефть» – МЗ «Нефтепродукт» (г. Москва) прекратил выпуск данной жидкости из-за перехода отечественных воздушных судов на зарубежные аналоги Skydrol LD-4 и HyJet-IV-A^{plus}.

В перечне применяемых в российской авиации гидрожидкостей присутствовала жидкость для узкой области применения – рабочая жидкость ЛЗ-МГ-2 (поставлялась по ТУ 38.101328–81 Ленинградским ОНМЗ им. Шаумяна), представлявшая собой смесь из нефтяной фракции, загустителя и ингибитора окисления. Температура самовоспламенения этой жидкости – более 250 °С, а температура вспышки в открытом тигле – более 92 °С. Жидкость предназначалась для использования при температурах от –60 до +125 °С в контакте с воздухом или азотом, с непродолжительными перегревами до 150 °С в контакте с азотом.

В данной статье будет более подробно рассмотрена история разработки двух гидрожидкостей российского производства – рабочей жидкости 7-50С-3 и масла АМГ-10, поскольку их применение на территории РФ наиболее распространено. В статье также представлена информация, основанная на результатах исследований

и испытаний, выполненных коллективом рабочей группы ВИАМ, разрабатывающей составы гидрожидкостей и начавшей свою деятельность под руководством Л.В. Горнец.

Рабочая жидкость 7-50С-3

Рабочая жидкость 7-50С-3 представляет собой смесь полисилоксановой жидкости и органического эфира с добавками противоизносной присадки и ингибиторов окисления. Основные физико-химические характеристики рабочей жидкости 7-50С-3 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные физико-химические характеристики рабочей жидкости 7-50С-3 [13]

Свойства	Значения свойств
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,93–0,94
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре, °С:	
200 (не менее)	1,3
20 (не менее)	22,0
–60 (не более)	4200
Температура застывания, °С (не более)	–70
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С (не менее)	200
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла (не более)	0,1
Содержание воды	Отсутствие
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие
Массовая доля механических примесей, % (не более)	0,002
Термоокислительная стабильность и коррозионная активность при температуре 200 °С в течение 30 ч на пластинках из стали 30ХГСА, дюралю Д16-АТВ, бронзы БрАЖ 9/4:	
– вязкость кинематическая после термоокисления, мм ² /с (не более), при температуре, °С:	
200	1,5
20	26,0
–60	4500
– кислотное число после термоокисления, мг КОН на 1 г масла (не более)	0,8
– весовой показатель коррозии, мг/см ² поверхности каждого металла (не более)	±0,1
Трибологические характеристики на четырехшариковой машине трения: диаметр пятна износа (Д _и) при осевой нагрузке 196 Н и температуре 20±5 °С в течение 1 ч, мм (не более)	0,7

Жидкость 7-50С-3 является высокотемпературной – температурный интервал ее эксплуатации составляет от –60 до +200 °С [13]. Отработка ее состава и технологии велась на предприятии ГОСНИИ ГА с 1960 г. В 1976 г. Министерством химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР введен ГОСТ 20734–75 с изменениями 1–6, действующий и в настоящее время. Производство организовано на Московском нефтемаслозаводе.

Однако после разработки финального состава жидкости 7-50С-3 в связи со сложностями, связанными с доступностью сырьевой базы, выполнена отработка возможности использования компонентов различных производителей в составе гидрожидкости. В 1976 г. разработана новая технология получения диоктилсебагината (ДОС). На Московском нефтемаслозаводе изготовлена опытная партия жидкости 7-50С-3 с использованием термостабильного ДОС, однако опытный образец жидкости не соответствовал квалификационным нормам.

В 1978 г. изготовлена опытная партия гидрожидкости 7-50С-3 с использованием в качестве исходного сырья жидкости № 7 (ГОСТ 25149–82). Опытная партия этой жидкости также не соответствовала квалификационным нормам.

В 1979 г. изготовлена опытная партия гидрожидкости 7-50С-3 с использованием жидкости № 7 с вязкостью 1400 мм²/с при температуре –60 °С. Эта опытная партия соответствовала нормам ГОСТ 20734–75 и по результатам квалификационных испытаний была допущена к применению наравне с уже имеющейся на рынке жидкостью, поставляемой по МРТУ 38-1-195–66 [14].

В 1996 г. с целью перехода на отечественное сырье проведены квалификационные испытания жидкости 7-50С-3, изготовленной с использованием жидкости № 7, полученной на Славгородском химическом заводе ПО «Алтайхимпром», взамен жидкости № 7 производства завода «Кремнийполимер» (г. Запорожье, Украина). Новая жидкость 7-50С-3 выдержала квалификационные испытания.

В 1997 г. изготовлен опытный образец жидкости 7-50С-3 с применением ДОС производства Кусковского завода (г. Москва). Опытный образец жидкости 7-50С-3 не соответствовал квалификационным нормам.

С 1999 г. ЗАО «АвиаТехМас-НН» начал выпуск серийных партий жидкости 7-50С-3 по ГОСТ 20734–75 на своих промышленных площадях, ранее жидкость 7-50С-3 изготавливалась только на АО «МНМЗ».

В 2001 г. проведены квалификационные испытания опытного образца рабочей жидкости 7-50С-3 производства АО «МНМЗ» с использованием термостабильного ДОС, который производился на Кусковском заводе (г. Москва), взамен ДОС производства Новосибирского химзавода. Результаты всех испытаний были положительными.

В 2003 г. на ЗАО «СовХимТех» (г. Нижний Новгород) организован выпуск опытно-промышленной партии жидкости 7-50С-3, соответствующей квалификационным нормам.

В настоящее время список предприятий, имеющих допуск к производству рабочей жидкости 7-50С-3 по ГОСТ 20734–75, включает: АО «НПЦ Спецнефтьпродукт», ООО «Пластнефтехим», ЗАО «Современные химические технологии» (ЗАО «Совхимтех»), ООО «Обнинскорг-синтез», ООО «Новочеркасский завод смазочных материалов» [11].

Масло АМГ-10

Масло АМГ-10 представляет собой базовую смесь глубокодеароматизированной низкозастывающей фракции, получаемой из продуктов гидрокрекинга смеси парафинистых нефтей и состоящей из нафтеновых и изопарафиновых углеводородов, загущающей, антиокислительной, противоизносной присадок и красителя [15, 16]. Масло АМГ-10 является горючей жидкостью с температурой вспышки в открытом тигле не менее 93 °С и эксплуатируется в интервале температур от –50 до +125 °С в контакте с воздухом или азотом с непродолжительными перегревами до 150 °С [15].

Начиная с 1940-х гг., в ВНИИ НП и ГОСНИИ ГА (г. Москва) проводили отработку технологий изготовления масла АМГ-10. В 1975 г. Миннефтехимпромом СССР был разработан ГОСТ 6794–75, к которому в дальнейшем были выпущены изменения 1–5, и в настоящее время действует ГОСТ 6794–2017. Основные физико-химические характеристики масла АМГ-10 представлены в табл. 3.

В настоящее время состав масла АМГ-10 значительно изменился. Так, до 1970-х гг. серийное масло АМГ-10 изготавливали из дистиллята балаханской нефти. Позже запасы этой нефти резко сократились, в связи с чем она больше не могла являться перспективным сырьем для производства масла АМГ-10. Возникла необходимость исследовать возможность использования исходного сырья с других месторождений, которые обеспечили бы получение требуемых объемов масла АМГ-10 соответствующего качества.

Таблица 3

Основные физико-химические характеристики масла АМГ-10 [15]

Свойства	Значения свойств
Внешний вид	Однородная прозрачная жидкость красного цвета
Плотность при 20 °С, г/см ³ (не более)	0,85
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре, °С: 50 (не менее) –50 (не более)	10 1250
Температура начала кипения, °С (не менее)	210
Температура застывания, °С (не более)	–70
Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С (не менее)	93
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла (не более)	0,03
Содержание воды	Отсутствие
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие
Массовая доля механических примесей, % (не более)	0,003
Термоокислительная стабильность и коррозионная активность при температуре 125 °С в течение 100 ч: – вязкость кинематическая после термоокисления при 50 °С, мм ² /с (не менее) – кислотное число после термоокисления, мг КОН на 1 г масла (не более) – весовой показатель коррозии поверхности каждого металла, мг/см ²	9,5 0,15 ±0,1
Качество пленки масла после нагревания его при температуре 65±1 °С в течение 4 ч	Пленка не должна быть твердой и липкой по всей поверхности пластинки
Стабильность вязкости после обработки масла на ультразвуковой установке в течение 50 мин, % (не более)	42
Трибологические характеристики на четырехшариковой машине трения: диаметр пятна износа (D _и) при осевой нагрузке 196 Н и температуре 20±5 °С в течение 1 ч, мм (не более)	0,6

В 1976 г. на Горьковском ОПНМЗ им. 26 Бакинских комиссаров изготовлена опытно-промышленная партия жидкости АМГ-10Б, которая выдержала испытания по определению физико-химических характеристик.

В 1982 г. на Горьковском НМЗ изготовлен образец масла АМГ-10 с использованием антиокислительной присадки (α-нафтол) производства ЧССР. По результатам квалификационных испытаний данный образец масла АМГ-10 соответствовал квалификационным нормам.

В 1987 г. на Горьковском ОПНМЗ изготовлен опытный образец масла АМГ-10 с использованием винипола ВВ-2. Образец не выдержал испытания по комплексу методов квалификационной оценки рабочих жидкостей для гидросистем самолетов.

В 1988 г. изготовлен опытный образец масла АМГ-10 на основе волгоградского сырья. Образец не соответствовал квалификационным нормам.

В 1990 г. с целью замены в составе масла АМГ-10 импортного α-нафтола на отечественную присадку фенил-α-нафтиламин (неозон «А») проведены квалификационные испытания опытного образца масла АМГ-10. Образец выдержал испытания по комплексу методов квалификационной оценки рабочих жидкостей для гидросистем самолетов.

В 1991 г. на Горьковском ОПНМЗ и Волгоградском НПЗ также изготовлены опытно-промышленные партии масла АМГ-10 на волгоградском нефтяном сырье, обе партии прошли квалификационные испытания.

В 1992 г. изготовлена промышленная партия масла АМГ-10, производства фирмы «Варя» (г. Нижний Новгород). По результатам квалификационных испытаний образец соответствовал квалификационным нормам.

С целью расширения производства масла АМГ-10 и обеспечения потребности в нем, в 1993 г. проведены квалификационные испытания опытного образца масла АМГ-10, изготовленного на МОПЗ «Нефтепродукт». Образец выдержал квалификационные испытания.

По данным Федеральной авиационной службы России, в 1998 г. Казахстаном прекращена поставка в Россию основной присадки типа Винипол. Производство основы жидкости АМГ-10 на Волгоградском предприятии также было прекращено, что грозило привести к остановке эксплуатируемого парка воздушных судов.

На ЗАО «АвиаТехМас» в 2000 г. изготовлен опытный образец масла АМГ-10, соответствующего требованиям ГОСТ 6794–75, с заменой производителя загущающей присадки Винипол ВБ-2. В том же году был изготовлен опытно-промышленный образец масла АМГ-10, который выдержал квалификационные испытания.

В 2007 г. ОАО «НК «Роснефть» – МЗ «Нефтепродукт» изготовил опытно-промышленный образец масла АМГ-10, однако данный образец квалификационные испытания не прошел.

Аналогичные результаты были получены при исследовании опытно-промышленного образца, разработанного в ООО «НПП КВАЛИТЕТ» в 2008 г.

В 2009 г. квалификационные испытания успешно прошел образец масла, разработанного в ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка».

В настоящее время предприятия АО «Обнинскоргсинтез», ООО «ЛЛК-Интернешнл» (ПП в г. Волгоград), ООО «Пластнефтехим», АО «НПЦ Спецнефтепродукт» и ООО «Полиэфир» имеют допуск к производству и применению масла АМГ-10 по ГОСТ 6794–2017 [11].

Таким образом, в результате накопленного опыта имеются рабочие составы гидрожидкостей и технологии их изготовления. Все ведущие производители заинтересованы в доработке состава путем введения в него компонентов, производимых на собственных производственных площадях.

Разработка новых российских гидрожидкостей для самолетов

Широко распространенное в отечественных гидросистемах масло АМГ-10 (как и другие гидравлические жидкости с загустителем) при эксплуатации подвергается механической деструкции, а также в процессе работы наблюдается окисление масла под действием кислорода воздуха. Кроме того, в составе АМГ-10 происходит накопление механических примесей в результате истирания уплотнительных резин, механического разрушения защитных покрытий металлов из-за больших скоростей гидравлических потоков, а также других продуктов эксплуатации. Все это постепенно приводит к уменьшению вязкости жидкости (до 42 %) [16], увеличению ее кислотного числа, содержания воды и механических примесей, что вызывает необходимость периодической смены жидкости в системе. К недостаткам жидкости АГМ-10, помимо прочего, можно отнести низкое значение температуры вспышки [16].

Для решения возникающих технологических проблем – как с жидкостью АГМ-10, так и с другими марками продуктов – в настоящее время ведется модификация старых и разработка новых составов гидравлических жидкостей.

Так, специалистами ЗАО «НПЦ Спецнефтепродукт» разработано авиационное синтетическое гидравлическое масло АСГИМ (СТО 07548712-006–2013). Данное масло является аналогом масла АМГ-10 с улучшенными характеристиками по температуре вспышки, определяемой в открытом тигле. Согласно ГОСТ 6794–2017, данный показатель для масла АМГ-10 не должен быть $<93\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как для масла АСГИМ температура вспышки в открытом тигле должна превышать $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Помимо этого, масло АГИСМ является более устойчивым к механической деструкции, имеет повышенную термоокислительную стабильность и пожаровзрывобезопасность [17].

За последнее десятилетие в патентной литературе представлены российские разработки, направленные на улучшение эксплуатационных характеристик гидрожидкостей. В патенте [16] описан состав рабочей жидкости на основе поли- α -олефинов с вязкостью $1,7\text{--}2,0\text{ мм}^2/\text{с}$ и полиалкилсилоксановой жидкости с вязкостью $14\text{--}16\text{ мм}^2/\text{с}$ при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данный состав предложен для улучшения термоокислительной стабильности, вязкостных характеристик в области отрицательных температур, повышения максимальной рабочей температуры эксплуатации масла АМГ-10, а также для использования в гидравлических системах авиационной техники с диапазоном рабочих температур от -60 до $+175\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Синтетические базовые масла позволяют получить высококачественные рабочие жидкости как с повышенной огнестойкостью, так и негорючие [18]. Однако негорючие жидкости на основе сложных эфиров фосфорной кислоты имеют недостаточно высокую температуру вспышки паров: например, не более $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для гидравлической жидкости НГЖ-5у, до $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ – для гидравлической жидкости Skydrol 500B-4, а кроме того, они высокотоксичны. Технической проблемой, решаемой в изобретении [19], является обеспечение безопасной работы гидравлических систем летательных аппаратов во всем диапазоне эксплуатационных температур за счет пожаробезопасности и продление ресурса их работы благодаря высоким смазочным свойствам. Технический результат, обеспечиваемый предлагаемым изобретением, заключается в создании рабочей жидкости, обладающей высокой термоокислительной стабильностью, необходимыми трибологическими и вязкостно-температурными характеристиками, повышенной пожаробезопасностью. Изобретение относится к рабочим гидравлическим жидкостям и может быть использовано в областях техники, требующих применения в гидросистемах рабочих жидкостей с большим диапазоном рабочих температур и обладающих повышенной пожаробезопасностью, в частности, в авиационной технике. Рабочая жидкость для гидравлических систем включает базовую композицию Syntolux L-132, содержащую полиэтилсилоксановую жидкость и сложный эфир дикарбоновой кислоты, а также присадки и высокомолекулярный загуститель. Рабочая жидкость обладает высокой термоокислительной стабильностью, необходимыми трибологическими и вязкостно-температурными характеристиками, повышенной пожаробезопасностью и обеспечивает безопасную работу гидравлических систем летательных аппаратов во всем диапазоне эксплуатационных температур.

Авторы патентов [20, 21] предлагают составы гидравлических жидкостей с повышенной взрывопожаробезопасностью для авиационной техники. Рабочая жидкость из патента [20] должна обеспечивать стабильную работу гидравлических систем в интервале температур от -60 до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, с улучшенными техническими свойствами.

В патенте [21] описана гидравлическая жидкость, превосходящая ближайший аналог по термоокислительной стабильности (кинематическая вязкость при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, весовой показатель коррозии, показатель фильтруемости), смазочным свойствам и гидrolитической устойчивости (изменение кислотного числа, реакция водного слоя по индикатору и показатель коррозии меди).

Заключения

Применение гидрожидкостей необходимо для осуществления работы дистанционной гидравлической системы управления различными агрегатами самолета. При этом надежность работы гидравлической системы зависит от свойств применяемой рабочей гидрожидкости, к которой предъявляются жесткие требования по вязкостно-температурным свойствам, термоокислительной и химической стабильности, стабильности при высоких динамических нагрузках и пожаробезопасности. С учетом этого исследования и разработки гидрожидкостей направлены на улучшение эксплуатационных характеристик гидроагрегатов.

В России с 1960-х гг. производится гидрожидкость для самолетов 7-50С-3 и масло АМГ-10, причем с целью сохранения стабильности характеристик и освоения производства на предприятиях СССР, а впоследствии и Российской Федерации велась отработка технологии их производства и доработка состава на собственных производственных мощностях.

В настоящее время в научно-технических статьях и патентной литературе встречаются публикации, посвященные созданию новых составов гидравлических жидкостей для самолетов.

Список источников

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. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Состояние и перспективы арктического материаловедения // *Вестник РАН*. 2017. Т. 87. № 9. С. 827–839.
3. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // *Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т.* СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
4. Сухотин А.М., Зотиков В.С., Казанкина А.Ф., Лантраторова Н.Я., Павлова Г.Л., Парушин Е.Б., Перельштейн И.И., Семерикова И.А. Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости: справочное руководство. Л.: Химия, 1979. 235 с.
5. Каблов Е.Н., Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Козлов И.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование возможности возникновения контактной коррозии в паяных соединениях, используемых в конструкции двигателей авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 21.12.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
6. Ветрова Е.Ю., Щекин В.К., Курс М.Г. Сравнительная оценка методов определения коррозионной агрессивности атмосферы // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
7. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохранения свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
8. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В. Защита от коррозии углеродистых сталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.
9. What Types of Hydraulic Fluids are Used in Aircraft? // Компания Brennaninc: официальный сайт. URL: <https://blog.brennaninc.com/what-types-of-hydraulic-fluids-might-you-find-in-an-aircraft> (дата обращения: 21.12.2021).
10. Aviation hydraulic fluids and preservatives // Компания Shell: офиц. сайт. URL: <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aeroshell/aeroshell-hydraulic-fluid.html> (дата обращения: 21.12.2021).

11. МОП-1313500-01–2021. Межотраслевой ограничительный перечень топлив, масел, смазок, специальных жидкостей, консервационных материалов и присадок, разрешенных к применению в вооружении, военной и специальной технике / ФАУ «25 Госнии Химмотологии Минобороны России». М., 2021. С. 46–50. URL: <https://ens.mil.ru/files/МОП-2021.pdf> (дата обращения: 21.12.2021).
12. РТМ Ц2–2009. Перечень зарубежных горюче-смазочных материалов, рекомендованных к применению на авиатехнике отечественного производства. 8-е изд. М.: ЦИАМ, 2009. 17 с.
13. ГОСТ 20734–75. Жидкость рабочая 7-50С-3. Технические условия. М.: Госстандарт СССР, 1975. 4 с.
14. Междуведомственная норма НВ3-71. Масла, смазки, специальные жидкости для объектов ВВС. М.: ВНИИКИ, 1971. С. 52–54.
15. ГОСТ 6794–2017. Масло АМГ-10. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 14 с.
16. Рабочая жидкость для гидравлических систем авиационной техники: пат. 2347803 Рос. Федерация; заявл. 16.11.07; опубл. 27.02.09.
17. Масло авиационное синтетическое гидравлическое АСГИМ // Компания «Спецнефтьпродукт»: офиц. сайт. URL: <http://snp-gsm.ru/products/asgim/> (дата обращения: 19.04.2022).
18. Yanovskii L.S., Ezhov V.M., Molokanov A.A. et al. A synthetic aviation hydraulic fluid of new generation // *Russian Aeronautics*. 2014. Vol. 57 (2). P. 193–197. DOI: 10.3103/S1068799814020147.
19. Рабочая жидкость для гидравлических систем: пат. 2659393 Рос. Федерация; заявл. 24.11.17; опубл. 02.07.18.
20. Смазочная композиция негорючей рабочей жидкости для авиационной техники: пат. 2476586С2 Рос. Федерация; заявл. 12.11.10; опубл. 27.02.13.
21. Взрывопожаробезопасная рабочая жидкость: пат. 2547729С2 Рос. Федерация; заявл. 03.06.13; опубл. 10.04.15.

References

1. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
2. Buznik V.M., Kablov E.N. State and prospects of Arctic materials science. *Vestnik RAN*, 2017, vol. 87, no. 9, pp. 827–839.
3. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. Tez. report XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.
4. Sukhotin A.M., Zotikov V.S., Kazankina A.F. et al. Non-flammable coolants and hydraulic fluids: reference guide. Leningrad: Khimiya, 1979, 235 p.
5. Kablov E.N., Kutyrev A.E., Vdovin A.I., Kozlov I.A., Afanasyev-Khodykin A.N. The research of possibility of galvanic corrosion in brazed connections used in aviation engine construction. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2021, no. 4 (65), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 21, 2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
6. Vetrova E.Yu., Shchekin V.K., Kurs M.G. Comparative evaluation of methods for the determination of corrosion aggressivity of the atmosphere. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 74–81. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-74-81.
7. Laptev A.B., Barbotko S.L., Nikolaev E.V. The main research areas of the persistence properties of materials under the influence of climatic and operational factors. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
8. Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Demin S.A., Chesnokov D.V. Protection against corrosion of carbon steel. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.
9. What Types of Hydraulic Fluids are Used in Aircraft? Available at: <https://blog.brennaninc.com/what-types-of-hydraulic-fluids-might-you-find-in-an-aircraft> (accessed: December 12, 2021).
10. Aviation hydraulic fluids and preservatives. Available at: <https://www.shell.com/business-customers/aviation/aeroshell/aeroshell-hydraulic-fluid.html> (accessed: December 12, 2021).

11. МОР-1313500-01–2021. Cross-industry restrictive list of fuels, oils, lubricants, special liquids, preservative materials and additives permitted for use in weapons, military and special equipment: Moscow, 2021, pp. 46–50. Available at: <https://ens.mil.ru/files/MOP-2021.pdf> (accessed: December 12, 2021).
12. RTM Ts2–2009. List of foreign fuels and lubricants recommended for use in domestic aircraft. 8th ed. Moscow: TsIAM, 2009, p. 17.
13. State Standard 20734–75. Fluid working 7-50S-3. Specifications. Moscow: Gosstandart of the USSR, 1975, 4 p.
14. Interdepartmental standard NVZ-71. Oils, lubricants, special fluids for Air Force facilities. Moscow: VNIKI, 1971, pp. 52–54.
15. State Standard 6794–2017. Oil AMG-10. Specifications. Moscow: Standartinform, 2019, 14 p.
16. Working fluid for hydraulic systems of aviation equipment: pat. 2347803 Rus. Federation; filed 16.11.07; publ. 27.02.09.
17. Aviation synthetic hydraulic oil ASGIM. Available at: <http://snp-gsm.ru/products/asgim/> (accessed: April 19, 2022).
18. Yanovskii L.S., Ezhov V.M., Molokanov A.A. et al. A synthetic aviation hydraulic fluid of new generation. Russian Aeronautics. 2014, vol. 57(2), pp. 193–197. DOI: 10.3103/S1068799814020147.
19. Working fluid for hydraulic systems: pat. 2659393 Rus. Federation; filed 24.11.17; publ. 02.07.18.
20. Lubricating composition of a non-flammable working fluid for aviation equipment: pat. 2476586C2 Rus. Federation; filed 12.11.10; publ. 27.02.13.
21. Explosion and fireproof working fluid: pat 2547729C2 Rus. Federation; filed 03.06.13; publ. 10.04.15.

Информация об авторах

Седова Лариса Степановна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Долгова Елена Владимировна, заместитель начальника лаборатории по науке, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Larisa S. Sedova, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Elena V. Dolgova, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 15.02.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.02.2022.

The article was submitted 15.02.2022; approved and accepted for publication after reviewing 25.02.2022.

Научная статья

УДК 621.315.616.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-77-87

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ МОРОЗОСТОЙКИХ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ (обзор)Я.А. Вахрушева¹, О.Б. Юмашев¹, А.М. Чайкун¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен анализ современных тенденций, необходимых при создании рецептур резиновых смесей для резинотехнических изделий специального назначения, работоспособных в условиях продолжительного воздействия низких температур. Даны основные эксплуатационные характеристики резин на основе полярных и неполярных каучуков. Систематизированы результаты новых исследований ученых НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ по созданию эластомерных материалов для работы в условиях продолжительного воздействия отрицательных температур, описаны особенности создания морозостойких резин и проведен анализ основных вариантов выбора необходимого соотношения каучуков и ингредиентов.

Ключевые слова: резины, морозостойкость, озоностойкость, полярные каучуки, неполярные каучуки

Для цитирования: Вахрушева Я.А., Юмашев О.Б., Чайкун А.М. Современные тенденции в области морозостойких резин на основе полярных и неполярных каучуков (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-77-87.

Scientific article

THE BASIC PRINCIPLES OF CREATION OF FORMULA COLD-RESISTANT RUBBERS STOCK FOR THE PRODUCTS MAINTAINED IN THE CONDITIONS OF THE ARCTIC CLIMATE (review)Ja.A. Vahrusheva¹, O.B. Yumashev¹, A.M. Chaykun¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article is devoted to the analysis of current trends necessary in the creation of rubber compound formulations for special-purpose rubber products, operable under conditions of prolonged exposure to low temperatures. The main operational characteristics of rubbers based on polar and non-polar rubbers are given. The results of new research by scientists from the National research center «Kurchatov institute» state research center of the Russian Federation on the creation of elastomeric materials for work under conditions of prolonged exposure to negative temperatures are systematized, the features of creating frost-resistant rubber are described, and an analysis of the main options for choosing the required ratio of rubbers and ingredients is carried out.

Keywords: rubber, cold resistance rubber, ozone-resistance rubber, polar rubber, non-polar rubber.

For citation: Vahrusheva Ja.A., Yumashev O.B., Chaykun A.M. The basic principles of creation of formula cold-resistant rubbers stock for the products maintained in the conditions of the arctic climate (review). Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-77-87.

Введение

Интенсификация эксплуатации изделий авиационной промышленности диктует необходимость применения материалов с повышенными техническими характеристиками. Современные тенденции осложнения условий работы всех деталей и узлов авиационного оборудования определяют дополнительные требования к комплектующим материалам. Указанные соображения в полной мере относятся к эластомерным уплотнительным деталям, которые обеспечивают герметичность авиационной техники. Они эксплуатируются в постоянном контакте с жидкими агрессивными рабочими средами, такими как топлива и масла, и длительно работают в условиях воздействия воздушной среды с повышенным содержанием озона [1–5]. К морозостойким относят резины, которые сохраняют способность к высокоэластической деформации при температурах менее $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Важным эксплуатационным свойством материалов также является теплостойкость, характеризующаяся предельной температурой, при которой резина теряет свою механическую прочность при воздействии нагрузки. Эксплуатационные характеристики эластомеров обеспечиваются применяемыми каучуками, ингредиентами и формируемой при вулканизации сетчатой структурой различной природы.

Стойкость к воздействию жидких агрессивных сред, морозо- и теплостойкость резин определяются прежде всего химической природой каучука. Поэтому для создания морозостойких резин авиационного назначения необходимо применение полярных и неполярных каучуков. Каучуки различного химического строения обеспечивают работоспособность резин с учетом разнонаправленного воздействия эксплуатационных факторов. Важно учитывать возможность их совмещения для достижения синергетического эффекта – например, для обеспечения сочетания топливо- и морозостойкости. Необходимы также нетрадиционные решения в области применяемых ингредиентов [6–16].

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Принципы создания морозостойких резин

Резина является одним из самых многокомпонентных полимерных материалов. В рецептуру серийно выпускаемых резиновых смесей входят от 6 до 20 ингредиентов, каждый из которых имеет функциональное назначение. Главным является полимерная составляющая, состоящая из одного или нескольких каучуков, и именно она в большей степени определяет свойства резин. Кроме того, к основным ингредиентам резиновых смесей относятся:

- вулканизирующая группа, обеспечивающая сшивание макромолекул каучуков и образование сетчатой структуры вулканизата, состоящая из вулканизирующего агента, ускорителей и активаторов вулканизации;
- активные наполнители, повышающие упруго-прочностные свойства резин, наиболее распространенными из которых являются технический углерод и белая сажа;
- мягчители и пластификаторы. Мягчители являются технологической добавкой, облегчающей переработку резиновой смеси на стадиях смешения и формирования заготовок для вулканизации изделий, а пластификаторы повышают сегментальную подвижность макромолекул каучука и обеспечивают эластичность и морозостойкость резин;
- противостарители, предотвращающие деструкцию макромолекул при переработке и эксплуатации.

Поскольку определяющими морозостойкость резин полимерными материалами являются каучук, пластификаторы, вулканизирующая группа и активные наполнители, далее рассмотрим их влияние на низкотемпературные свойства резин [17–24].

Особенности морозостойких резин на основе каучуков различного химического строения

Морозостойкость резин определяется прежде всего макроструктурой, конфигурацией и конформацией структурных единиц каучука. Указанные факторы обеспечиваются структурой вулканизационной сетки, образующейся при вулканизации каучука.

Важным элементом структуры каучука является химическое строение звеньев, т. е. наличие в основной цепи полимера полярных или неполярных групп. Это определяет в первую очередь его химическую и морозостойкость.

Рассмотрим основные характеристики резин на основе типичных каучуков различного химического строения.

Бутадиен-нитрильные каучуки

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) являются продуктом эмульсионной сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Морозостойкость БНК и резин на их основе определяется содержанием нитрильных групп в основной цепи полимера, а также выбранной вулканизующей системой. С увеличением содержания акрилонитрила морозостойкость вулканизатов БНК уменьшается. Это можно объяснить увеличением числа полярных групп, уменьшающих сегментальную подвижность каучука. Чем меньше температура стеклования каучука, тем ниже уровень масло- и топливостойкости резин на его основе [25–35]. Из российских бутадиен-нитрильных каучуков наилучшую морозостойкость имеют каучуки марки СКН-18 и внедренный после 1990 г. каучук марки БНКС-18. Ранее сополимеризацию бутадиена и нитрила акриловой кислоты проводили на бионеразлагаемых некалевых эмульгаторах. С повышением требований в области экологии возникла необходимость замены бионеразлагаемых эмульгаторов на биоразлагаемые. После комплексных исследований новых марок резин на основе парафинатных каучуков выяснилось, что уровень морозостойкости данных резин по сравнению с резинами на основе сульфонатных и алкилсульфонатных каучуков снижается. Указанное явление связано не с ухудшением низкотемпературных свойств самого каучука, а с изменением его молекулярной структуры, формируемой в процессе эмульсионной сополимеризации, что приводит к изменению системы поперечных связей, образующихся в процессе вулканизации [36–45]. Резины с серной вулканизующей системой обладают лучшей морозостойкостью благодаря подвижности связей различной степени сульфидности. Применение пероксидной вулканизующей системы совместно с триаллилизоциануратом облегчает подвижность углерод-углеродных связей. Введение пластификаторов является эффективным способом повышения морозостойкости БНК. Это связано с тем, что эмульгатор действует аналогично поверхностно-активным веществам и изменяет распределение ингредиентов в смеси. В зависимости от дозировки и химического строения пластификатора минимальная температура эксплуатации резин на основе БНК составляет: для каучука марок СКН-18 и БНКС-18 – от –45 до –55 °С; для марок СКН-26 и БНКС-26 – от –40 до –50 °С; для марок СКН-40 и БНКС-40 – от –10 до –30 °С. Наиболее морозостойкими резинами на основе БНК, работоспособными на воздухе до температуры –55 °С, являются серийные резины следующих марок: В-14-1, 7-В-14-1, 7130, 7-7130, 51-1666-2, ИРП-1353, ИРП-1352, 51-1668, 51-1683, 98-1, 4326-1 НТА, 57-037, ИРП-1078.

При изготовлении уплотнительных деталей специального назначения перспективное использование имеют резины на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука (ГБНК). Гидрирование каучука за счет насыщения двойных связей позволяет улучшить практически все основные эксплуатационные свойства резин уплотнительного назначения: прочностные характеристики, масло- и износостойкость [46–51].

Большой технологической проблемой являлось гидрирование каучуков с малым содержанием нитрилакриловой кислоты, что сдерживало их применение для изготовления морозостойких уплотнений. В настоящее время эта проблема решена благодаря совершенствованию технологии синтеза. Кроме того, несмотря на высокую стоимость каучуков, исследование и разработка резин на их основе является актуальной задачей в отраслях специального назначения, что дает возможность производить серийные морозо- и топливостойкие резины с уникальным комплексом свойств.

Резины на основе неполярных каучуков общего назначения

Ассортимент каучуков, которые способствуют обеспечению устойчивой работы резин и деталей из них при температурах от -50 до -60 °С, крайне ограничен. Резины на основе неполярных каучуков обладают высокими подвижностью и гибкостью макромолекул. К ним относятся полимеры диенового ряда, недостатком которых вследствие наличия двойной связи в основной цепи полимера является склонность к термоокислительному старению. В настоящее время некристаллизующийся каучук марки СКМС-10 является самым морозостойким промышленным каучуком. Резины на его основе работоспособны при температурах до -70 °С, однако их применение сдерживают неудовлетворительные технологические свойства данного каучука при переработке ввиду его жесткости, что приводит к повышению энергетических затрат при смешении. Бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации марки ДССК-18 является некристаллизующимся, что обеспечивает высокую морозостойкость. В процессе его переработки исключается стадия термопластикации, характерная для таких каучуков других марок. Следует отметить, что промышленный выпуск бутадиен-стирольных каучуков растворной полимеризации в России в настоящее время осуществляется в малых объемах.

Кроме того, необходимо учитывать, что применение резин на основе неполярных каучуков общего назначения в авиакосмической отрасли ограничено ввиду малой стойкости к атмосферному и озонному старению, а также вследствие высокой непереносимости.

Резины на основе этиленпропиленовых каучуков

Этиленпропиленовые каучуки – это продукт сополимеризации этилена и пропилена. Они представляют особый интерес для авиации, так как практически не содержат двойных связей и вследствие этого являются стойкими к старению. Двойные сополимеры этилена и пропилена обозначаются СКЭП. Они вулканизируются преимущественно пероксидами. Для повышения скорости вулканизации в основную цепь добавляют мономеры диенового ряда. Обычно для этой цели используют дициклопентадиен и этилиденнорборнен. Наличие несопряженных диенов позволяет проводить серную вулканизацию. Тройные сополимеры обозначаются СКЭПТ. Морозостойкость резин на основе каучуков марки СКЭПТ определяется происходящим при воздействии отрицательных температур образованием регулярной молекулярной и надмолекулярной структур каучука вследствие его кристаллизации и микрокристаллизации при указанном воздействии. Кристаллизация этиленпропиленовых каучуков замедляется с увеличением содержания пропиленовых звеньев в цепи сополимера. Поэтому наиболее морозостойкими являются каучуки марки СКЭП-60. При разработке рецептур морозостойких резин на основе этиленпропиленов рекомендуют использовать каучуки с высоким содержанием звеньев пропилена и невысокой молекулярной массой для обеспечения подвижности цепи полимера. В качестве пластификаторов резин на основе двойных и тройных этиленпропиленовых каучуков применяют предельные углеводороды –

например, масла на основе парафина. Зарубежные производители выпускают этиленпропиленовые каучуки, наполненные минеральным маслом на стадии синтеза. Это позволяет облегчить их переработку при изготовлении резиновых смесей. В эластомерных композициях на основе двойных и тройных этиленпропиленов в качестве регуляторов морозостойкости применяют так называемые вулканизирующие пластификаторы, которые состоят из полибутадиеновых олигомеров, отличающихся высоким содержанием производных винила и отсутствием функциональных концевых групп. Резины на основе двойных и тройных этиленпропиленовых каучуков, такие как ИРП-1375, ИРП-1376, ИРП-1377, 51-1481, 51-1524, 51-5015, ПС-04, 57-7018, 9123, 6235, 2682 и 18-429, работоспособны на воздухе в диапазоне температур от -50 до $+150$ °С.

Новые разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в области резин на основе этиленпропиленовых каучуков

Основной проблемой уплотнительных резин авиационного назначения, работающих в контакте с воздухом, является преждевременный выход деталей из строя вследствие активно проходящих процессов термического и озонного старения. Для решения указанной проблемы требуется разработка новых резин. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проведены комплексные исследования резин на основе различных каучуков. В качестве полимерной основы исследованы каучуки с высокой стойкостью к старению – это каучуки типов СКЭП и СКЭПТ, а также силоксановые и пропиленоксидные каучуки (типа СКПО) [17–21].

Особый интерес в этой связи представляют каучуки типов СКЭП и СКЭПТ как полимеры, обладающие морозо- и озоностойкостью, а также широким температурным диапазоном эксплуатации.

По результатам ранее проведенных исследований разработаны две типовые рецептуры морозостойких резиновых смесей с повышенной стойкостью к тепловому и озонному старению.

В качестве основы морозостойкой композиции, стойкой к озонному и тепловому старению, в базовую рецептуру 1 вошел этиленпропиленовый каучук, а в базовую рецептуру 2 – пропиленоксидный каучук. Выбор указанных каучуков связан с их доступной стоимостью, простотой переработки, высокими техническими характеристиками и возможностью совмещения. Для повышения эластичности при низких температурах в состав, наряду с активным углеродным наполнителем, введен малоактивный технический углерод. Для повышения морозостойкости, а также с учетом особенностей вулканизации этиленпропиленовых и пропиленоксидных каучуков применен нестандартный прием. Известно, что пероксидная вулканизация дает термостойкие С–С-связи, однако вследствие их малой подвижности они снижают морозостойкость резин. Подвижные моно-, ди- и полисульфидные связи улучшают морозостойкость, но имеют малую теплостойкость ввиду малой энергии связи. Для ликвидации указанных противоречий применена комбинированная серно-перекисная вулканизирующая система. Наличие двух областей поперечного сшивания при вулканизации позволило создать структуру с подвижными связями.

Проведенные эксперименты показали, что резина на основе этиленпропиленового каучука с комбинированной вулканизирующей системой имеет сбалансированные технические характеристики. Озоностойкость резины, определенная по ГОСТ 9.026–74, составляла 100 ч без разрушений, а коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению по ГОСТ 9.026–74 при температуре -60 °С: 0,22–0,24.

Резине присвоена марка ВР-43. Разработаны ТУ 1-595-28-1934-2–2021 «Морозостойкая резиновая смесь марки ВР-43».

Заключения

Разработка морозостойких резин – сложная и многогранная проблема, требующая решения в ближайшее время в связи с интенсификацией работы авиационной техники, что позволит обеспечить высокую работоспособность машин и механизмов в целом в экстремальных арктических условиях. Предложены пути направленного создания резин для работы в условиях низких температур.

Описаны основные пути направленного регулирования основных технических характеристик резин на основе каучуков различного химического строения.

Основные варианты модификации состава топливостойких резин на основе БНК следующие:

- использование в качестве наполнителей для топливостойких резин технического углерода различной дисперсности и структурности марок П-324, П-514, П-803, Т-900 и N-774, включая их комбинации, а также белой сажи марки БС-120;
- применение для топливостойких резин различных типов вулканизирующих систем: вулканизации серой с ускорителями – сульфенамидами, тиурамами, тиазолами; вулканизации органическими пероксидами дикумила и дитретбутила для повышения теплоустойчивости резин, а также использование комбинированных серно-перекисных систем;
- применение для топливостойких резин в качестве полимерной основы различных марок каучуков специального назначения. Наиболее часто используется комбинация из двух и более БНК с различным содержанием нитрила акриловой кислоты;
- модификация топливостойкой резиновой смеси каучуками общего назначения (например, марок СКД, СКИ и СКМС) для улучшения морозостойкости резины без снижения уровня топливо- и маслостойкости;
- добавление поливинилхлорида в резиновую смесь на основе БНК для повышения морозостойкости;
- снижение дозировок или полный отказ от введения пластификаторов, таких как дибутилфталат и дибутилсебацат, для повышения эластичности и морозостойкости.

Основные тенденции для морозостойких резин на основе неполярных каучуков следующие:

- в качестве основы морозостойкой резины предложены полимерные материалы с низкими температурами стеклования и/или порогами кристаллизации: полисилоксаны, фторполимеры, диеновые каучуки, этиленпропиленовые, этиленпропилендиеновые эластомеры, пропиленоксидные и эпихлоргидриновые каучуки;
- озоностойкость резины обеспечивается использованием полимерной матрицы с низкой непредельностью таких базовых каучуков, как этиленпропиленовые, этиленпропилендиеновые и пропиленоксидные, или добавлением в резиновую смесь антиоксидантов;
- для повышения эластичности сшитого эластомера при низких температурах применяется технический углерод пониженной активности;
- для обеспечения сочетания морозо- и теплостойкости необходимо применение комбинированных вулканизирующих систем.

Комплексные подходы к созданию рецептур морозостойких резин, предложенные в данном исследовании, позволяют направленно регулировать свойства резин с учетом характера работы деталей из них. Нестандартные подходы, примененные при разработке новых резин, способствуют расширению массового ассортимента уплотнительных резин, а при необходимости достижения длительной работоспособности дают возможность заменить соответствующие марки.

Список источников

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: 2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 3. С. 25–26.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // *Наука и жизнь*. 2010. № 4. С. 2–7.
4. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 346–348.
5. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
6. Большой справочник резинщика: в 2 ч. М.: Техинформ, 2012. 1385 с.
7. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
8. Федюкин Д.П., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
9. Махлис Ф.А., Федюкин Д.П. Терминологический справочник по резине. М.: Химия, 1989. 400 с.
10. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 502 с.
11. Агаянц И.М. Пять столетий каучука и резины. М.: Модерн-А, 2002. 432 с.
12. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. 4-е изд. М.: Химия, 1978. 528 с.
13. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 972 с.
14. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): в 2 т. Казань: Изд-во КГТУ, 2010. Т. 1. 596 с.
15. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
16. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: РИАС, 2007. 383 с.
17. Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р. Этиленпропилендиеновый каучук и его применение в резинотехнических материалах специального назначения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
18. Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Совместное использование этиленпропилендиенового и метилфенилсилоксанового каучуков в рецептуре морозостойкой и озоностойкой резины // *Труды ВИАМ*. 2019. № 9 (81). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-64-72.
19. Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины // *Труды ВИАМ*. 2019. № 12 (84). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
20. Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р. Влияние вулканизирующей системы на температурные свойства резины на основе этиленпропиленового каучука // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79. № 4. С. 210–213.
21. Семенова С.Н., Чайкун А.М. Силиконовые резиновые композиции с повышенной термостойкостью (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37.
22. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности построения рецептур для морозостойких резин // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 3. С. 53–55.

23. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–6. М.: Авиаиздат, 2009. 267 с.
24. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях // Труды ВИАМ. 2013. № 1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022).
25. 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.
26. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 1. С. 34–40.
27. Земский Д.Н., Чиркова Ю.Н. Новые ингредиенты резиновых смесей // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 12. С. 143–145.
28. Композиционный маслобензостойкий износоморозостойкий материал: пат. 2437903 Рос. Федерация; заявл. 14.04.08; опубл. 27.12.11.
29. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17.
30. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Переработка и модифицирование эластомерных материалов во всеклиматических условиях // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 309–314.
31. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков // Труды ВИАМ. 2013. № 12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.06.2022).
32. Ерасов В.С., Котова Е.А. Эрозионная стойкость авиационных материалов к воздействию твердых (пылевых) частиц // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 3. С. 30–36.
33. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3–4.
34. Черский И.Н., Попов С.Н., Гольдштрах И.З. Проектирование и расчет морозостойких подвижных уплотнений. Новосибирск: Наука, 1992. 123 с.
35. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / под ред. Дж.С. Дика; пер. с англ. под ред. В.А. Шершнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
36. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров: в 3 т. М.: Советская Энциклопедия, 1972. Т. 1: А–К. 609 с.
37. Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Федотова Е.С. Перспективы применения нового пластификатора дибутоксиэтиладипината для производства резин уплотнительного назначения с повышенной морозостойкостью // Каучук и резина. 2008. № 2. С. 18–22.
38. Портнягина В.В., Соколова М.Д., Петрова Н.Н. и др. Модификация резин природными цеолитами при создании морозостойких уплотнений горнодобывающей техники Севера // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 11. С. 392–401.
39. Соколова М.Д., Давыдова М.Л., Шадрин Н.В., Морозова Л.Я. Разработка эластомерных нанокмпозитов уплотнительного назначения для техники Севера // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. № 1(2). С. 397–401.
40. Износостойкая смесь на основе пропиленоксидного каучука: пат. 2294346 Рос. Федерация; заявл. 20.05.05; опубл. 27.02.07.
41. Цеолитосодержащая морозостойкая резиновая смесь: пат. 2326903 Рос. Федерация; заявл. 31.08.06; опубл. 20.06.08.
42. Резиновая смесь, модифицированная композицией сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наношпинели магния: пат. 2425851 Рос. Федерация; заявл. 09.03.11; опубл. 10.08.11.
43. Савельев А.В., Внукова В.Г. Влияние наполнителей на адгезионную прочность несовместимых полимеров // Каучук и резина. 1986. № 9. С. 31.

44. Заикин А.Е., Галиханов М.Ф., Архиреев В.П. Влияние наполнителя на термодинамическую устойчивость смесей полимеров // Высокомолекулярные соединения. Сер.: Б. 1997. Т. 39. № 6. С. 1060–1063.
45. Давыдова М.Л., Соколова М.Д. Перспективный технологический способ получения полимерэластомерного материала // Вопросы материаловедения. 2013. № 3 (75). С. 41–47.
46. Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Okhlopko A.A. et al. Enhancement of compatibility between ultrahigh-Molecular-Weight polyethylene particles and butadiene-Nitrile rubber matrix with nanoscale ceramic particles and characterization of evolving layer // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2013. Vol. 34. No. 12. P. 3762–3766.
47. Шадринов Н.В., Соколова Д.Д. Исследование влияния активированного цеолита на деформацию полимерэластомерных композитов методом атомно-силовой микроскопии // Материаловедение. 2014. № 7. С. 17–22.
48. Портнягина В.В., Петрова Н.Н., Сибирякова Е.М. Исследование влияния бентонитов на структуру и свойства резин на основе пропиленоксидного каучука // Сб. трудов IV Евразийского симп. по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата. Якутск, 2008. 1 электрон. опт. диск.
49. Морозостойкая резиновая смесь на основе пропиленоксидного каучука: пат. 2294341 Рос. Федерация; заявл. 20.05.05; опубл. 27.02.07.
50. Лысова Г.А., Донцов А.А. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства. Рецептуростроение. Применение: тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 58 с.
51. Анисимов Б.Ю., Дыкман А.С., Имянитов Н.С., Поляков С.А. Гидрирование бутадиен-нитрильных каучуков // Каучук и резина. 2007. № 2. С. 32.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». Aviacionnye materialy i tehnologii, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. Reports of XX Mendeleevsky Congress for General and Applied Chemistry: in 5 vols. Ekaterinburg: UB of RAS, 2016, vol. 3, pp. 25–26.
3. Kablov E.N. The sixth technological way. Nauka i zhizn, 2010, no. 4, pp. 2–7.
4. History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people. Ed. E.N. Kablov. M.: VIAM, 2012, pp. 346–348.
5. Kablov E.N. Aerospace materials science. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2008, no. 3, pp. 2–14.
6. The Big Reference Book for Specialist in Rubbers: in 2 parts. Moscow: Tekhinform, 2012. 1385 p.
7. Technology of rubber: recipe and testing: trans. from Engl. Ed. J.S. Dik. St. Petersburg: Scientific foundations and technologies, 2010, 620 p.
8. Fedyukin D.P., Makhlis F.A. Technical and technological properties of razin. Moscow: Khimiya, 1985, 240 p.
9. Makhlis F.A., Fedyukin D.L. Terminological reference for rubber. Moscow: Khimiya, 1989, 400 p.
10. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdaev O.N. Technology of elastomeric materials. Moscow: East, 2009, 502 p.
11. Agayants I.M. Five centuries of rubber and rubber. Moscow: Modern-A, 2002, 432 p.
12. Koshelev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. General technology of rubber. 4th ed. Moscow: Khimiya, 1978, 528 p.
13. Ososhnik I.A., Shutilin Yu.F., Karmanova O.V. Production of rubber technical products. Voronezh: Voronezh State Technology Academy, 2007, 972 p.
14. Grishin B.S. Materials of the rubber industry (information and analytical database): in 2 vols. Kazan: KSTU, 2010, vol. 1, 596 p.
15. Rubber and resin. Science and technology. Ed. J. Mark, B. Erman, F. Eirich; trans. from English. Ed. A.A. Berlin, Yu.L. Morozova. Dolgoprudny: Intelligence, 2011, 768 p.
16. Nudelman Z.N. Poftorcacus: basics, processing, application. Moscow: RIAS, 2007, 383 p.

17. Semenova S.N., Chaykun A.M., Suleymanov R.R. Ethylene-propylene-diene rubber and its use in rubber materials for special purposes (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
18. Semenova S.N., Suleymanov R.R., Chaykun A.M. Mixing ethylene-propylene-diene and methylphenylsiloxane rubbers in the formulation of cold and ozone resistant rubber. *Trudy VIAM*, 2019, no. 9 (81), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-64-72.
19. Shuldeshev E.M. Sound-proof properties of aviation heatsound-proof materials. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-37-45.
20. Semenova S.N., Chaikun A.M., Suleimanov R.R. The influence of the vulcanizing system on the temperature properties of rubber based on ethylenepropylene rubber. *Kauchuk i rezina*, 2020, vol. 79, no. 4, pp. 210–213.
21. Semenova S.N., Chaykun A.M. Highly heat-resistant silicone rubber compositions (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-31-37.
22. Chaykun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktova M.A. Compounding principles in the field of frost resistant rubbers. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 3, pp. 53–55.
23. The norms of flight fit of the transport category aircraft: AP-25: approved by a resolution of the 28th session of the Council for Aviation and the use of airspace on 11.12.2008. 3rd ed. with amendments 1–6. Moscow: Aviazdat, 2009, 267 p.
24. Efimov V.A., Shvedkova A.K., Korenkova T.G., Kirillov V.N. Research of polymeric constructional materials at influence of climatic factors and loadings in laboratory and natural conditions. *Trudy VIAM*, 2013, no. 1, paper no. 05. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022).
25. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects for the use of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials. *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 2013, vol. 8, no. 3-4, pp. 24–42.
26. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climate aging of composite aviation materials. III. Significant aging factors. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2011, no. 1, pp. 34–40.
27. Zemsky D.N., Chirkova Yu.N. New ingredients of rubber mixtures. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 12, pp. 143–145.
28. Compositional oil- and gas-resistant, frozen-resistant material: pat. 2437903 Rus. Federation; filed 114.04.08; publ. 27.12.11.
29. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
30. Eliseev O.A., Krasnov L.L., Zajceva E.I., Savenkova A.V. Development and modifying of elastomeric materials for application in all weather conditions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 309–314.
31. Chaikun A.M., Eliseev O.A., Naumov I.S., Venediktova M.A. Features of old-resistant rubbers on the basis on different unvulcanized rubbers. *Trudy VIAM*, no. 12, paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 14, 2022).
32. Erasov V.S., Kotova E.A. Erosion resistance of aviation materials to influence of solid (dust) particles. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 3, pp. 30–36.
33. Kablov E.N. Chemistry in aviation material science. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 3–4.
34. Chernsky I.N., Popov S.N., Goldstrakh I.Z. Design and calculation of frost-resistant mobile seals. Novosibirsk: Nauka, 1992, 123 p.
35. Technology of rubber: recipe and testing. Ed. J.S. Savage; trans. from English. Ed. V.A. Shershev. St. Petersburg: Scientific foundations and technologies, 2010, 620 p.
36. Kargin V.A. Encyclopedia of polymers: in 3 vols. Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 1972, vol. 1: A–K, 609 p.

37. Petrova N.N., Portnyagina V.V., Fedotova E.S. The prospects for the use of a new plasticizer of diboxyladipinate for the production of rubberous intelligence with increased frost resistance. *Kauchuk i rezina*, 2008, no. 2, pp. 18–22.
38. Portnyagina V.V., Sokolova M.D., Petrova N.N. et al. Modification of rubberizes by natural zeolites when creating frost-resistant seals of the mining technique of the North. *Gorny informatsionno-analiticheskiy byulleten*, 2012, no. 11, pp. 392–401.
39. Sokolova M.D., Davydova M.L., Shadrinov N.V., Morova L.Ya. Development of elastomeric nanocomposites for sealing for the technique of the North. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2011, vol. 13, no. 1 (2), pp. 397–401.
40. Wound-resistant mixture based on propylene radiation rubber: pat. 2294346 Rus. Federation; filed 20.05.05; publ. 27.02.07.
41. Tseolithic frost -resistant rubber mixture: pat. 2326903 Rus. Federation; filed 31.08.06; publ. 20.06.08.
42. A rubber mixture modified by the composition of super-molecular weight polyethylene and magnesium nanoshpinel: pat. 2425851 Rus. Federation; filed 09.03.11; publ. 10.08.11.
43. Savelyev A.V., Vrukova V.G. The effect of fillers on adhesive strength of incompatible polymers. *Kauchuk i rezina*, 1986, no. 9, p. 31.
44. Zaikin A.E., Galikhanov M.F., Archireev V.P. The effect of the filler on the thermodynamic stability of polymer mixtures. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, Ser.: B, 1997, vol. 39, no. 6, pp. 1060–1063.
45. Davydova M.L., Sokolova M.D. A promising technological method for obtaining polymer – elastomeric material. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 3 (75), pp. 41–47.
46. Shadrinov N.V., Sokolova M.D., Okhlopko A.A. et al. Enhancement of compatibility between ultrahigh-Molecular-Weight polyethylene particles and butadiene-Nitrile rubber matrix with nanoscale ceramic particles and characterization of evolving layer. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, vol. 34, no. 12, pp. 3762–3766.
47. Shadrinov N.V., Sokolova D.D. A study of the influence of activated zeolite on the deformation of polymer-elastomeric composites by the method of atomic-power microscopy. *Materialovedenie*, 2014, no. 7, pp. 17–22.
48. Portnyagina V.V., Petrova N.N., Sibiryakova E.M. Study of the influence of bentonites on the structure and properties of razin based on propylenoxide rubber. *Works of the IV Eurasian Symposium on the problems of the strength of materials and machines for the regions of the cold climate. Yakutsk*, 2008, 1 CD.
49. Frost-resistant rubber mixture based on propylenitic rubber: pat. 2294341 Rus. Federation; filed 20.05.05; publ. 27.02.07.
50. Lysova G.A., Dontsov A.A. Hydrated butadien-nitrile rubber. Properties. Recipe. Application: thematic review. Moscow: TsNIITeneftkhim, 1991, 58 p.
51. Anisimov B.Yu., Dukman A.S., Namnitov N.S., Polyakov S.A. Hydration of butadien-nitrile rubber. *Kauchuk i rezina*, 2007, no. 2, p. 32.

Информация об авторах

Вахрушева Яна Андреевна, начальник Научно-исследовательского отделения, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Юмашев Олег Борисович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Чайкун Александр Михайлович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Jana A. Vahrusheva, Head of Scientific-Research Bureau, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Oleg B. Yumashev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander M. Chaykun, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 20.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.07.2022.

The article was submitted 20.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 05.07.2022.

Научная статья

УДК 661.183.4-911.48

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-88-97

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Ю.Е. Лебедева¹, Н.Е. Щеголева¹, А.И. Гуляев¹, М.В. Турченко¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Исследовано влияние содержания графена на физико-механические свойства и стойкость к окислению образцов из керамического композиционного материала (ККМ), полученных методом горячего прессования. Введение графена в количестве 1–2 % (объемн.) привело к увеличению микротвердости ККМ с 24,8 до 26,5 ГПа, снижению открытой пористости с 0,8 до 0,2 % и увеличению стойкости к окислению при температуре 1500 °С на 63 %. Проведено исследование структуры графена с гексагональной кристаллической решеткой методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии: графен имеет чешуйчатую осколочную структуру с размером агломератов от 1 до 8 мкм.

Ключевые слова: горячее прессование, керамический композиционный материал, графен, борид циркония, карбид кремния, консолидация

Для цитирования: Лебедева Ю.Е., Щеголева Н.Е., Гуляев А.И., Турченко М.В. Исследование влияния различного содержания графена на свойства керамического композиционного материала // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-88-97.

Scientific article

STUDY OF THE INFLUENCE OF DIFFERENT GRAPHENE CONTENTS ON THE PROPERTIES OF A CERAMIC COMPOSITE MATERIAL

Yu.E. Lebedeva¹, N.E. Shchegoleva¹, A.I. Gulyaev¹, M.V. Turchenko¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The effect of graphene content on the physical and mechanical properties and oxidative resistance of samples of ceramic composite material (CCM) obtained by hot pressing has been studied. The introduction of graphene in an amount of 1–2 vol. % led to an increase in the microhardness of CMC from 24,8 to 26,5 GPa, a decrease in open porosity from 0,8 to 0,2 %, and an increase in oxidation resistance at a temperature of 1500 °C by 63 %. The structure of graphene with a hexagonal crystal lattice was studied by scanning and transmission electron microscopy: graphene has a scaly fragmentation structure with agglomerate sizes from 1 to 8 μm.

Keywords: hot pressing, ceramic composite, graphene, zirconium boride, silicon carbide, consolidation

For citation: Lebedeva Yu.E., Shchegoleva N.E., Gulyaev A.I., Turchenko M.V. Study of the influence of different graphene contents on the properties of a ceramic composite material. Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-88-97.

Введение

Среди разнообразия высокотемпературной керамики диборид циркония (ZrB_2) привлекает все большее внимание благодаря таким свойствам, как высокие температура плавления, прочность, теплопроводность и электрическая проводимость, а также низкая плотность и химическая инертность. В связи с постоянным расширением знаний о свойствах керамических композиционных материалов (ККМ) расширяются и области их возможного использования – вплоть до функциональных материалов для солнечной и альтернативной энергетики [1–6].

Несмотря на перспективные характеристики материалов на основе ZrB_2 , они имеют и существенные недостатки, такие как неудовлетворительная трещиностойкость и термостойкость. Для решения этой проблемы в настоящее время проводятся исследования по изучению влияния различных добавок на свойства ККМ. Многочисленные работы посвящены модификации ККМ углеродными материалами – волокнами, нанотрубками, графитовыми пластинами и графеном [7–12].

Обычно для спекания ZrB_2 требуются высокая температура, превышающая $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, и высокое давление. Чтобы улучшить интенсификацию спекания диборида циркония для изготовления композиционных материалов используется множество различных видов добавок для спекания, таких как дисилицид молибдена ($MoSi_2$), карбид кремния (SiC) и др. Более того, ZrB_2 будет окисляться до диоксида циркония (ZrO_2) и оксида бора (B_2O_3) в окислительных условиях при температурах $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Доказано, что при высоких температурах ($>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) силициды окисляются с образованием стеклообразной фазы, которая улучшает стойкость к окислению ККМ на основе диборида циркония. Кроме того, повышение прочности при изгибе композиционных материалов системы ZrB_2 – SiC можно объяснить тем, что SiC ограничивает рост зерен ZrB_2 во время уплотнения. Однако недостаточно высокая вязкость разрушения еще препятствует их широкому применению.

Исследования, проводимые отечественными и зарубежными учеными, показали, что нитевидные кристаллы, чешуйки или короткие волокна могут улучшить механические свойства ККМ. В керамических материалах висеры (нитевидные кристаллы) SiC используются в качестве армирующей фазы благодаря сочетанию высоких прочности и модуля упругости, а также химической инертности. Например, прочность при изгибе монолитной керамики ZrB_2 значительно улучшили за счет добавления SiC_w [1]. В процессе распространения трещины нитевидные кристаллы SiC_w могут вырываться или образовывать перемычки в трещинах, что приводит к повышению вязкости разрушения. Однако некоторое количество нитевидных кристаллов SiC_w будет распадаться на частицы во время процесса высокотемпературного спекания, что ослабит их упрочняющий эффект. Поэтому в некоторых работах основное внимание уделяется тому, как получить плотные композиционные материалы системы ZrB_2 – SiC_w при более низкой температуре с использованием третьей фазы. Более того, комбинация различных механизмов упрочнения, вызванных добавлением второй и третьей фаз, может дополнительно повысить уровень вязкости разрушения ККМ. В настоящее время для упрочнения композиционных материалов на основе ZrB_2 используют нитевидные кристаллы SiC и графен. Механизмы упрочнения в основном включают вытягивание графена и нитевидных кристаллов, перекрытие графеновой трещины и ее трехмерное отклонение. Предполагается, что механические свойства ККМ будут улучшены за счет синергетического эффекта нитевидных кристаллов SiC и графена [1, 2].

Добавление в ККМ углеродистых материалов, таких как карбиды бора, вольфрама и ванадия (B_4C , WC и VC), приводит к тому, что они реагируют с оксидными примесями на поверхности частиц ZrB_2 , что интенсифицирует процесс спекания

и повышает физико-механические свойства керамических композитов. В настоящее время графен – слой атомов углерода, расположенных в виде гексагональной структуры, – используют в качестве наноразмерного модифицирующего компонента композиционных материалов (в том числе для улучшения их свойств) ввиду большой удельной площади поверхности, высокого 2D-соотношения и улучшенных механических характеристик. Благодаря высоким прочностям в плоскости ХУ, теплопроводности и удельной поверхности графен привлекает внимание как достаточно перспективный упрочняющий компонент ККМ, который при незначительном снижении прочности может существенно увеличить их вязкость разрушения.

Цель данной работы – исследование влияния различного объемного содержания графена (1 и 2 % (объемн.)) на физико-механические свойства и стойкость к окислению образцов из ККМ системы ZrB_2-SiC , полученных методом горячего прессования.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Для исследования физико-механических свойств и стойкости к окислению ККМ системы ZrB_2-SiC изготовлены образцы методом горячего прессования. Для получения данных образцов использовали порошки диборида циркония, карбида кремния и графен с размером агломератов от 2 до 20 мкм.

Для получения гомогенной композиции ZrB_2-SiC проводили совместное перемешивание порошков карбида кремния, диборида циркония и графена на планетарной мельнице. Полученный порошок подвергали горячему прессованию.

Измерение значений открытой пористости и кажущейся плотности образцов выполняли гидростатическим взвешиванием с помощью лабораторных аналитических весов (по ГОСТ 2409–95).

Микротвердость ККМ определяли методом Виккерса (нагрузка – от 1 кг, время индентирования 3 с) на полированных поверхностях ($R_a \approx 0,03$ мкм) с помощью твердомера. Измерения проводили в 10 точках.

Стойкость к окислению ККМ определяли при температуре 1500 °С в течение 8 ч (по ГОСТ Р 57927–2017).

Анализ морфологии образцов проводили методом растровой электронной микроскопии при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка 20 пА. Получены изображения в режиме вторичных электронов при увеличениях $\times 5000$ и $\times 20000$. Исследование структуры материала осуществляли с применением светлопольных и темнопольных методик на просвечивающем электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образец для исследований помещали на медную сетку.

Фазовый состав керамики определяли с помощью рентгеновского дифрактометра (Cu K_α -излучение).

Результаты и обсуждение

Для исследования влияния содержания графена на физико-механические свойства и стойкость к окислению образцов из ККМ системы ZrB_2-SiC , полученных методом горячего прессования, в шихту вводили 1 и 2 % (объемн.) графена, структуру которого исследовали методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1 и 2).

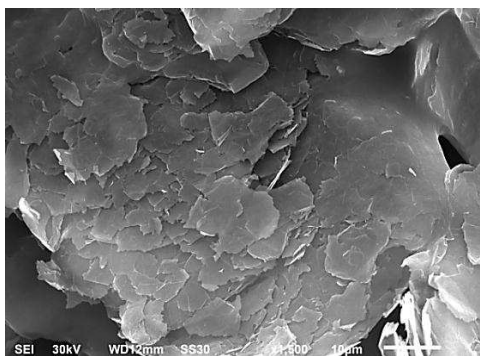


Рис. 1. Структура графена, полученная с помощью метода растровой электронной микроскопии

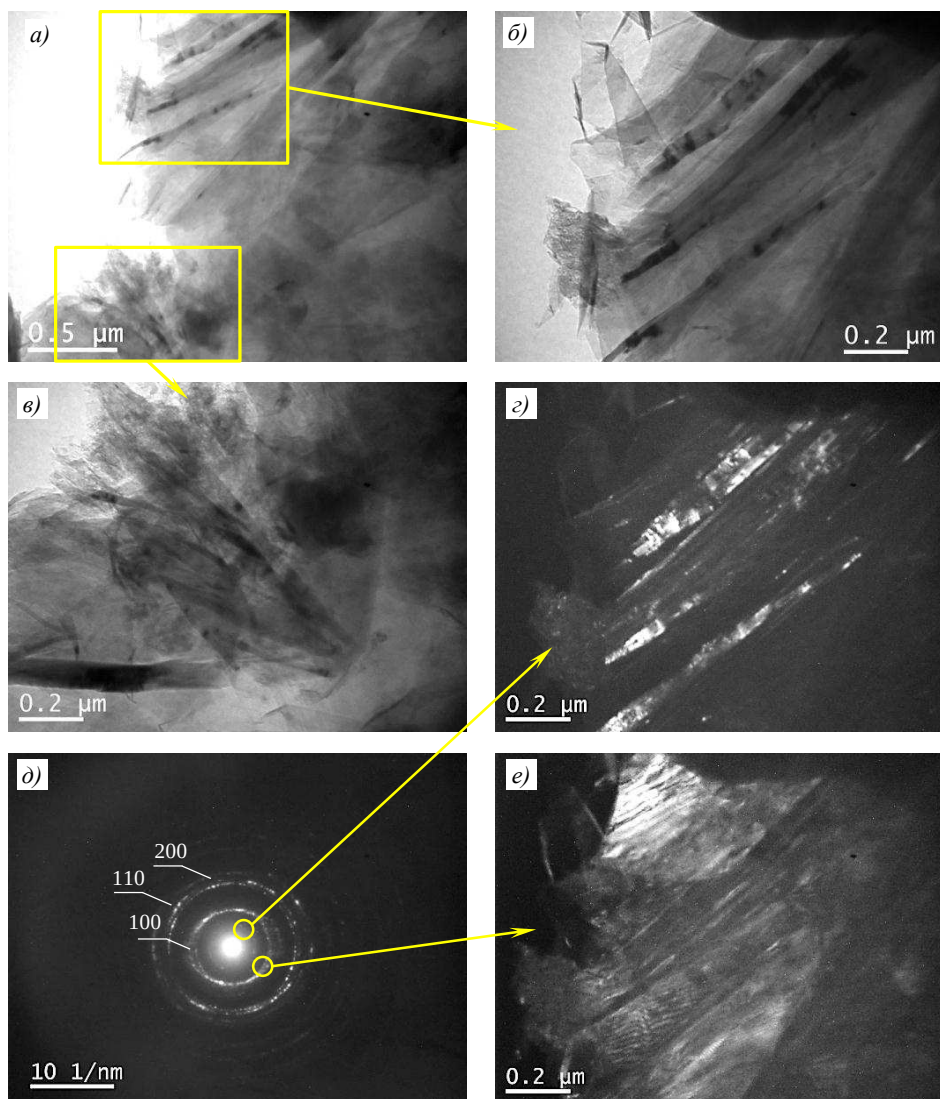


Рис. 2. Результаты исследования структуры графена, выполненного методом просвечивающей электронной микроскопии: *a–в* – светопольные снимки; *г* – темнопольный снимок в рефлексах, образованных при двойной дифракции на «складках»; *д* – дифракция; *е* – темнопольный снимок в рефлексах кольца

На рис. 1 видно, что графен имеет чешуйчатую осколочную структуру с размером агломератов от 1 до 8 мкм. Фазовый состав графена (рис. 3) представлен в виде единственной фазы – графита (C) с гексагональной кристаллической решеткой

(пространственная группа – $P6_3/mmc$). Средний размер кристаллитов, по результатам рентгенофлуоресцентного анализа, составляет 0,275 нм.

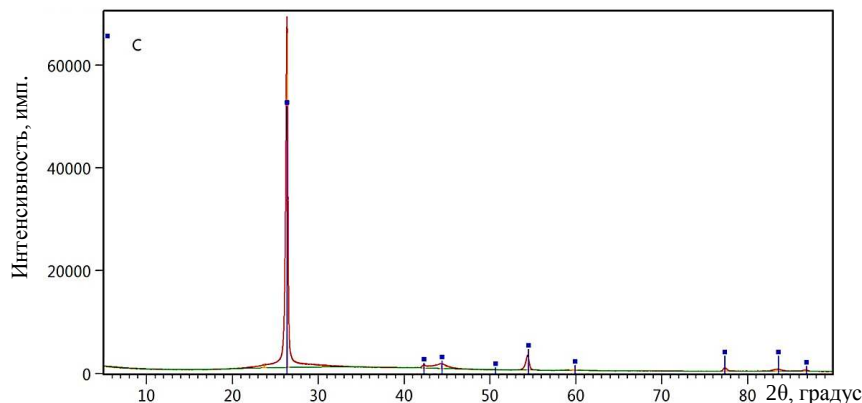


Рис. 3. Дифрактограмма графена

На рис. 2, *a–в* представлены светлопольные, а на рис. 2, *г* – темнопольный снимки графена в рефлексах, образованных при двойной дифракции на «складках», показанной на рис. 2, *д*: видны три кольца, форма колец имеет нарушения из-за отсутствия объема кристаллической решетки, т. е. при отклонениях кристаллической плоскости графена от нормального положения относительно электронного пучка рефлексы на дифракции не исчезают (как в случае с объемной решеткой), однако перемещаются, вследствие чего невозможно точно измерить межплоскостные расстояния по их положению на электронограмме. На темнопольном снимке (рис. 2, *е*) видно, что в рефлексах кольца в результате небольших кристаллографических разворотов фрагментов графена при наложении двух (или более) фрагментов на изображении формируются полосы муара.

Исследование микроструктуры полученных образцов из ККМ показало, что они имеют матрицу на основе диборида циркония, армированную карбидом кремния (рис. 4). В керамическом композите ZrB_2 равномерно распределен по всему объему матрицы. Частицы графена при спекании локализовались в отдельные области, неравномерно распределившиеся по объему матрицы.

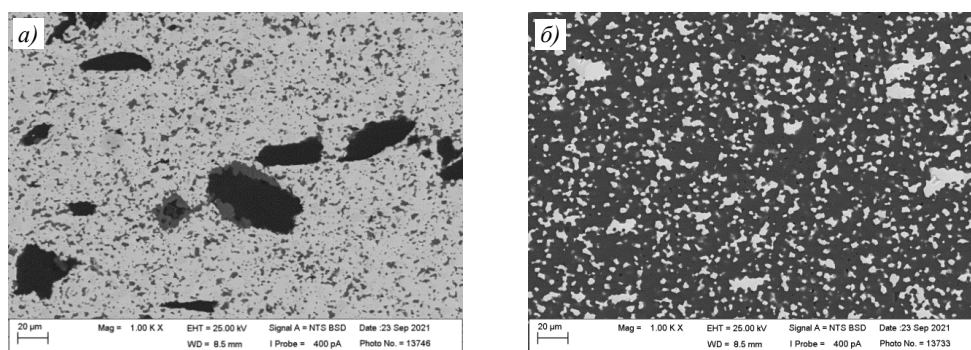


Рис. 4. Структура керамического композиционного материала системы ZrB_2 -SiC с графеном (*a*) и без него (*б*)

В таблице представлены значения открытой пористости, кажущейся плотности, микротвердости и стойкости к окислению образцов из ККМ системы ZrB_2 -SiC с графеном и без него, полученные с помощью метода горячего прессования. Установлено, что значения открытой пористости уменьшаются при добавлении графена в состав ККМ.

При этом уровень микротвердости образцов, содержащих графен, стал несколько больше, чем у образцов без графена.

Таким образом, введение графена в ККМ привело к улучшению физико-механических характеристик, таких как микротвердость и открытая пористость. В работе [14] установлено, что при введении 0,5 % (по массе) графена в ККМ состава 95,5 % (по массе) Al_2O_3 – 4 % (по массе) ZrO_2 его твердость по Виккерсу увеличивалась с 14,6 до 19,3 ГПа, а вязкость разрушения – с $4,6 \pm 0,05$ до $7,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Повышение вязкости разрушения ученые объясняют синергетическим эффектом сильной межфазной адгезии графен/ Al_2O_3 . В работе [15] использовали графеновые нанолиты для упрочнения композитного покрытия системы Al_2O_3 – TiO_2 , получено некоторое увеличение твердости по Виккерсу и значительное улучшение вязкости разрушения. В статьях [16–18] показана попытка упрочнить и повысить твердость ККМ на основе Al_2O_3 путем введения графена, в результате чего достигнуто значительное увеличение показателей прочности и ударной вязкости. Граница раздела в керамических композитах имеет большое значение для уровня механических свойств. В частности, эффективность упрочнения и повышения ударной вязкости, вызванных введением графена в ККМ, может зависеть от характеристик межфазного связывания из-за большой удельной поверхности и высокого 2D-соотношения размеров графена. Как правило, образование сильно-слабых ступенчатых границ раздела в керамических композитах способствует одновременному повышению прочности и ударной вязкости [19, 20]. Формирование этой межфазной структуры в основном зависит от регулирования продуктов межфазной химической реакции, а также от размеров и количества продуктов реакции.

Свойства образцов из керамических композиционных материалов системы ZrB_2 – SiC с графеном

Содержание графена, % (объемн.)	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Микротвердость, ГПа	Стойкость к окислению, % (в течение 8 ч при температуре 1500 °С)
0	5,48	0,8	24,8	1,21
1	5,43	0,2	25,4	0,94
2	5,39	0,2	26,5	0,45

Введение графена в ККМ системы ZrB_2 – SiC способствовало снижению открытой пористости благодаря интенсификации процесса спекания за счет связывания кислородсодержащих соединений циркония и кремния (содержание кислорода в SiC и ZrB_2 составило 0,6–0,9 % (по массе)) с образованием карбидов.

Стойкость к окислению керамических композитов при введении графена улучшилась: изменение массы при температуре 1500 °С в течение 8 ч снизилось на 22 % при добавлении 1 % (объемн.) графена, а при добавлении 2 % (объемн.) графена изменение массы снизилось на 63 %. Несомненно, что добавление углеродного компонента должно существенно повлиять на устойчивость к окислению материала в целом. Исследования стойкости к окислению материалов системы ZrB_2 – SiC –графен проводятся довольно редко. В работе [21] установлено, что при окислении керамики системы ZrB_2 – SiC –C в токе воздуха и при температуре 1500 °С формируется слоистая структура, покрытая аморфным слоем диоксида кремния. При этом в соответствии с экспериментальными данными и на основании рассчитанных диаграмм летучести отдельных компонентов системы (ZrB_2 , SiC , C) предложена последовательность окисления в зависимости от давления кислорода: активное окисление SiC начинается при его минимальном давлении, для окисления ZrB_2 требуется увеличение парциального давления кислорода p_{O_2}

приблизительно на два порядка, а для окисления графита – его максимальный показатель. Анализируя структуру окисленного слоя и данные о кинетике роста его толщины, авторы работы [22] обнаружили зону перехода от пассивного к активному окислению SiC при $p_{O_2} < 1500$ Па и температуре 1800 °С. Таким образом, при введении графена в ККМ системы ZrB_2 -SiC в случае окисления при атмосферном давлении и температурах ~1500 °С следует ожидать увеличения толщины слоя, обедненного SiC. В случае окисления при более высоких температурах и при пониженном давлении кислорода вполне вероятен переход к активному окислению карбида кремния на поверхности. Графен при этом может замедлить общее окисление из-за локального обогащения CO.

Результаты, полученные в данном исследовании, свидетельствуют о перспективности и целесообразности введения графена в ККМ с целью интенсификации процесса спекания, улучшения свойств и связывания остаточного кислорода. Таким образом, исследования в данном направлении необходимо продолжать.

Заключения

Методом горячего прессования получены образцы из ККМ системы ZrB_2 -SiC и проведено исследование влияния содержания графена на их физико-механические свойства и стойкость к окислению. Введение графена в количестве 1–2 % (объемн.) привело к увеличению микротвердости ККМ системы ZrB_2 -SiC на 6,8 % (с 24,8 до 26,5 ГПа), снижению открытой пористости на 75 % (с 0,8 до 0,2 %) и увеличению стойкости к окислению при температуре 1500 °С на 63 % (изменение массы уменьшилось с 1,21 до 0,45 %).

Проведено исследование структуры графена с гексагональной кристаллической решеткой методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, результаты которого свидетельствуют о том, что графен имеет чешуйчатую осколочную структуру с размером агломератов от 1 до 8 мкм.

Исследование микроструктуры полученных образцов из ККМ системы ZrB_2 -SiC показало, что образцы имеют матрицу на основе диборида циркония, армированную карбидом кремния. В керамическом композите борид циркония равномерно распределен по всему объему матрицы, а в ККМ с графеном частицы графена при спекании локализовались в отдельные области, неравномерно распределившиеся по объему матрицы.

Список источников

1. Yumin A., Xianghong X., Kaixuan G. Effect of SiC whiskers and graphene nanosheets on the mechanical Properties of ZrB_2 -SiC_w-Graphene ceramic composites // *Ceramic international*. 2016. Vol. 42. Is. 12. P. 14066–14070.
2. Nguyen V.-H., Delbari S.A., Shahedi Asl M. et al. Mohammadreza Shokouhimehr Combined role of SiC whiskers and graphene nano-platelets on the microstructure of spark plasma sintered ZrB_2 ceramics // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 12459–12466.
3. Cheng Y., Hu P., Zhou Sh. et al. Using macroporous graphene networks to toughen ZrC -SiC ceramic // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. Is. 11. P. 3752–3758.
4. Balak Z., Azizieh M., Kafashan H. Optimization of effective parameters on thermal shock resistance of ZrB_2 -SiC-based composites prepared by SPS: using Taguchi design // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 196. P. 333–3340.
5. Vafa N.P., Nayebi B., Shahedi Asl M. Reactive hot pressing of ZrB_2 -based composites with changes in ZrO_2 /SiC ratio and sintering conditions. Part II: mechanical behavior // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. No. 2. P. 2724–2733.
6. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. № 4. С. 7–11.

7. Shahedi Asl M., Farahbakhsh I., Nayebi B. Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened ZrB_2 -SiC ceramic composite prepared by hot pressing // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. Is. 1. P. 1950–1958.
8. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., 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.
9. Кузнецов Б.Ю., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Осин И.В. Синтез модельных высокотемпературных керамических матриц методом искрового плазменного спекания и изучение их свойств для получения композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
10. Беляченков И.О., Щеголева Н.Е., Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Шавнев А.А. Влияние спекающих и модифицирующих добавок на процесс спекания и свойства нитридокремневой керамики // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 70–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-70-78.
11. Бабашов В.Г., Варрик Н.М., Максимов В.Г., Самородова О.Н. Оксидное волокно с покрытием карбида кремния для создания композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.04.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104.
12. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 8 (68). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
13. 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.
14. Wang X., Zhao J., Cui E. et al. Nano/microstructures and mechanical properties of Al_2O_3 -WC-TiC ceramic composites incorporating graphene with different sizes // *Materials Science & Engineering A*. 2021. Vol. 812. Art. 141132.
15. Ahmad I., Islam M., Habis N.A., Parves S. Hot-pressed graphene nanoplatelets or/and zirconia reinforced hybrid alumina nanocomposites with improved toughness and mechanical characteristics // *Journal Materials Science and Technology*. 2020. Vol. 40. P. 135–145.
16. Feng Y.H., Fang J.H., Wu J. et al. Mechanical and tribological properties of plasma sprayed graphene nanosheets/ Al_2O_3 + 13 % TiO_2 composite coating // *Tribology International*. 2020. No. 146. Art. 106233.
17. Li Z.L., Zhao J., Sun J.L. Reinforcement of Al_2O_3 /TiC ceramic tool material by multi-layer graphene // *Ceramic International*. 2017. Vol. 43. P. 11421–11427.
18. Wang X.C., Zhao J., Cui E.Z. Microstructure, mechanical properties and toughening mechanisms of graphene reinforced Al_2O_3 -WC-TiC composite ceramic tool material // *Ceramic International*. 2019. Vol. 45. P. 10321–10329.
19. Liu Y.Z., Jiang X.S., Shi J.L. Research on the interface properties and strengthening-toughening mechanism of nanocarbon-toughened ceramic matrix composites // *Nanotechnology Reviews*. 2020. Vol. 9. P. 190–208.
20. Sun J.L., Zhao J., Huang Z.F. Preparation and properties of multilayer graphene reinforced binderless TiC nanocomposite cemented carbide through twostep sintering // *Materials & Design*. 2020. No. 188. Art. 108495.
21. Rezaie A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. The effect of a graphite addition on oxidation of ZrB_2 -SiC in air at 1500 °C // *Journal of European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. P. 413–421.
22. Jin H., Meng S., Xinghong Z. et al. Oxidation of ZrB_2 -SiC-Graphite composites under low oxygen partial pressures of 500 and 1500 Pa at 1800 °C // *Journal of American Ceramic Society*. 2016. Vol. 99. P. 2474–2480.

References

1. Yumin A., Xianghong X., Kaixuan G. Effect of SiC whiskers and graphene nanosheets on the mechanical Properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w\text{-Graphene}$ ceramic composites. *Ceramic international*, 2016, vol. 42, is. 12, pp. 14066–14070.
2. Nguyen V.-H., Delbari S.A., Shahedi Asl M. et al. Mohammadreza Shokouhimehr Combined role of SiC whiskers and graphene nano-platelets on the microstructure of spark plasma sintered ZrB_2 ceramics. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, pp. 12459–12466.
3. Cheng Y., Hu P., Zhou Sh. et al. Using macroporous graphene networks to toughen ZrC-SiC ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, is. 11, pp. 3752–3758.
4. Balak Z., Azizieh M., Kafashan H. Optimization of effective parameters on thermal shock resistance of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ -based composites prepared by SPS: using Taguchi design. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, vol. 196, pp. 333–3340.
5. Vafa N.P., Nayeibi B., Shahedi Asl M. Reactive hot pressing of ZrB_2 -based composites with changes in $\text{ZrO}_2\text{/SiC}$ ratio and sintering conditions. Part II: mechanical behavior. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 2, pp. 2724–2733.
6. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G. High-temperature structural composite materials based on glass and ceramics for promising aircraft products. *Steklo i keramika*, 2012, no. 4, pp. 7–11.
7. Shahedi Asl M., Farahbakhsh I., Nayeibi B. Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic composite prepared by hot pressing. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, is. 1, pp. 1950–1958.
8. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Grashchenkov D.V., Solntsev S.St., Ermakova G.V., Prokopchenko G.M., Kablov E.N., Kuznetsov N.T. Obtaining filamentous silicon carbide crystals using the method of the method in the volume of sic-curamika. *Kompozity i nanostruktury*, 2014, vol. 6, no. 4, pp. 198–211.
9. Kuznetsov B.Yu., Sorokin O.Yu., Vaganova M.L., Osin I.V. Synthesis of model high-temperature ceramic matrices by the method of spark plasma sintering and the study of their properties for the production of composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
10. Belyachenkov I.O., Schegoleva N.E., Chainikova A.S., Vaganova M.L., Shavnev A.A. The influence of sintering and modifying additives on the sintering process and the properties of silicon nitride ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 70–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-70-78.
11. Babashov V.G., Varrik N.M., Maksimov V.G., Samorodova O.N. Oxide fiber coated with silicon carbide for producing composite materials. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 07, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-94-104.
12. Zhitnyuk S.V. Oxygen-free ceramic materials for the space technics (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 8 (68), paper no. 8. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 07, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
13. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Wang X., Zhao J., Cui E. et al. Nano/microstructures and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-TiC}$ ceramic composites incorporating graphene with different sizes. *Materials Science & Engineering A*, 2021, vol. 812, art. 141132.
15. Ahmad I., Islam M., Habis N.A., Parves S. Hot-pressed graphene nanoplatelets or/and zirconia reinforced hybrid alumina nanocomposites with improved toughness and mechanical characteristics. *Journal Materials Science and Technology*, 2020, vol. 40, pp. 135–145.
16. Feng Y.H., Fang J.H., Wu J. et al. Mechanical and tribological properties of plasma sprayed graphene nanosheets/ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{ TiO}_2$ composite coating. *Tribology International*, 2020, no. 146, art. 106233.

17. Li Z.L., Zhao J., Sun J.L. Reinforcement of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ ceramic tool material by multi-layer graphene. *Ceramic International*, 2017, vol. 43, pp. 11421–11427.
18. Wang X.C., Zhao J., Cui E.Z. Microstructure, mechanical properties and toughening mechanisms of graphene reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--WC--TiC}$ composite ceramic tool material. *Ceramic International*, 2019, vol. 45, pp. 10321–10329.
19. Liu Y.Z., Jiang X.S., Shi J.L. Research on the interface properties and strengthening-toughening mechanism of nanocarbon-toughened ceramic matrix composites. *Nanotechnology Reviews*, 2020, vol. 9, pp. 190–208.
20. Sun J.L., Zhao J., Huang Z.F. Preparation and properties of multilayer graphene reinforced binderless TiC nanocomposite cemented carbide through twostep sintering. *Materials & Design*, 2020, no. 188, art. 108495.
21. Rezaie A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. The effect of a graphite addition on oxidation of $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ in air at 1500 °C. *Journal of European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, pp. 413–421.
22. Jin H., Meng S., Xinghong Z. et al. Oxidation of $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ -Graphite composites under low oxygen partial pressures of 500 and 1500 Pa at 1800 °C. *Journal of American Ceramic Society*, 2016, vol. 99, pp. 2474–2480.

Информация об авторах

Лебедева Юлия Евгеньевна, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Щеголева Наталья Евгеньевна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Гуляев Артем Игоревич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Турченко Максим Витальевич, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yulia E. Lebedeva, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia E. Shchegoleva, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem I. Gulyaev, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maxim V. Turchenko, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.05.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.05.2022.
The article was submitted 04.05.2022; approved and accepted for publication after reviewing 12.05.2022.

Научная статья

УДК 532.72:539.4:541.68:665.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-98-112

ВЛИЯНИЕ АГРЕССИВНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

В.О. Старцев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрено влияние авиационных топлив, масел и технических жидкостей на механические свойства полимерных композиционных материалов. Проанализированы закономерности старения в воде и водных растворах кислот, оснований, солей. Показано, что причинами изменения свойств являются процессы пластификации, деформации и доотверждения полимерных матриц, химическое разрушение армирующих наполнителей и адгезионное взаимодействие на границе раздела «матрица–наполнитель», формирование микротрещин под действием внутренних напряжений, усиленных действием воды и водных растворов кислот, солей и оснований.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, армирующие волокна, реактивное топливо, авиационные жидкости, вода, кислота, щелочь, соль, старение, сорбция, прочность

Для цитирования: Старцев В.О. Влияние агрессивных жидкостей на свойства полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-98-112.

Scientific article

EFFECT OF AGGRESSIVE LIQUIDS ON PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS (review)

V.O. Startsev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The influence of aviation fuels, oils and technical fluids on the mechanical properties of polymer composite materials is considered. Regularities of aging in water and aqueous solutions of acids, bases, salts are analyzed. It is shown that the reasons for the change in properties are the processes of plasticization, destruction and post-curing of polymer matrices, chemical destruction of reinforcing fillers and adhesive interaction at the «matrix–filler» interface, the formation of microcracks under the action of internal stresses, enhanced by the action of water and aqueous solutions of acids, salts and bases.

Keywords: polymer composite materials, reinforcing fibers, jet fuel, aviation fluids, water, acid, alkali, salt, aging, sorption, strength

For citation: Startsev V.O. Effect of aggressive liquids on properties of polymer composite materials (review). Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-98-112.

Введение

Детали из полимерных композиционных материалов (ПКМ), используемые в авиастроении, автомобилестроении, строительстве и других отраслях промышленности, в реальных условиях эксплуатации часто подвергаются воздействию топлив, масел и различных технических жидкостей. В результате такого воздействия изменяются деформационно-прочностные показатели материалов, т. е. происходит их старение. Физико-химические превращения в ПКМ под воздействием агрессивных жидкостей являются разновидностью старения, которое находится в стадии серьезного изучения.

Теоретические основы старения полимерных материалов в таких жидких агрессивных средах, как растворы кислот, оснований и солей, рассмотрены в монографии [1]. В настоящее время накапливается информация для расширенного обобщения разрозненных результатов. Предстоит установить закономерности действия кислот и оснований на полимерные матрицы различных классов, дать оценку реакционной способности химически нестойких связей к деструкции в процессе диффузии агрессивных жидкостей. Необходимо выявить закономерности влияния традиционных реагентов (кислот, щелочей, спиртов, топлив, масел, присадок, антиобледенительных жидкостей, растворителей, смывок) и условий их применения на обратимые и необратимые превращения в связующих и армирующих наполнителях, чтобы моделировать изменение механических показателей ПКМ.

Цель данной работы – рассмотрение методических особенностей испытаний ПКМ на стойкость к агрессивным жидкостям и результатов, раскрывающих сущность механизмов физико-химических превращений в ПКМ.

Старение ПКМ под воздействием топлив, масел и технических жидкостей

Методической основой испытаний ПКМ в агрессивных жидкостях является ГОСТ 12020–2018 [2]. Этот руководящий материал был принят в 1973 г. для пластмасс и слоистых материалов и остается практически неизменным по настоящее время. Положительной стороной этого стандарта [2] является возможность испытаний образцов разной толщины в самых разнообразных рекомендованных средах (кислоты, спирты, щелочи, растворы солей и др.) при любых температурах, заданных условиями эксплуатации. Продолжительность испытаний может варьироваться от 24 ч (краткосрочные испытания), 7 сут (стандартные испытания), 16 недель (длительные испытания) до 5 лет. Рекомендуется выбирать такой срок испытаний, чтобы в тестируемых образцах установилось сорбционное равновесие или произошло явное растворение или химическая деструкция. Обязательными критериями химической стойкости являются изменение массы и линейных размеров образцов, но предполагается также определение разнообразных показателей свойств по методикам, изложенным в соответствующих стандартах на методы испытаний. Допускаемыми реагентами являются также растворы твердых химических веществ, технические жидкие среды (топлива, масла), но их состав не регламентируется.

Из широких возможностей стандарта [2] на практике часто ограничиваются оценкой механических показателей R: пределов прочности и модулей упругости при растяжении (σ_b , E_t), сжатии (σ_c , E_c), изгибе (σ_b , E_b), сдвиге (τ), измеренных при комнатной и рабочей температурах после 1–3 мес выдержки в комнатных условиях [3–7].

Зарубежные исследователи руководствуются рекомендациями стандарта ASTM D 543-21 [8], разделы которого согласованы со стандартами ISO 175:2010 [9] и ISO 4599:1986 [10]. В стандарте [8] используются 50 стандартных реагентов, но допускается использование и других химических составов. На практике для ПКМ пользуются рекомендациями раздела А (выдержка в жидких средах и определение свойств после испытаний). Раздел В соответствующего ему стандарта [10] применяется для оценки трещиностойкости пластмасс в жидких агрессивных средах.

В табл. 1 приведены примеры влияния авиационных топлив и технических жидкостей на механические свойства ПКМ. Представлены коэффициенты сохранения механических показателей $k_R = R/R_0$, где R – пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_b , E_t), сжатии (σ_c , E_c), изгибе (σ_b , E_b), предел прочности при сдвиге (τ), измеренные в исходном состоянии (0) и после воздействия одинаковых температур и продолжительности выдержки в агрессивных жидкостях (t).

По данным табл. 1 после 1–3 мес пребывания углепластиков [3, 4], стеклопластиков [5] и органопластиков [6, 7] в агрессивных жидкостях при комнатной температуре (RT) значения k_R изменяются с 1,06 до 0,54. Зарубежные авторы [11–15] также сообщают об уменьшении показателей R до 60 %. Такое разнообразие результатов демонстрирует как высокую стойкость ПКМ к авиационным жидкостям, так и способность этих материалов подвергаться значительному старению.

Значения показателя k_R в табл. 1 недостаточны для заключений о стойкости ПКМ к жидким средам. В каждом конкретном случае необходимы дополнительные сведения о влиянии температуры и продолжительности воздействия, чтобы знать предельные уровни изменения механических показателей и механизмы физико-химических превращений в материалах.

Рассмотрим несколько конкретных примеров. Причиной высокой стойкости органопластика на основе волокна Kevlar к действию воды, реактивного топлива, масла авторы работы [11] считают стабильность арамидных волокон при относительно невысокой сорбции (до 2 %). Гидравлическая жидкость, состав которой указан в источнике [16], способна повлиять на адгезионную связь между матрицей и волокном и тем самым снизить величину σ_t на 13 % (табл. 1). Эффект старения в жидкостях зависит от измеряемого показателя ПКМ [4, 12–15]. Например, после 66 сут воздействия топлив на эпоксидный стеклопластик [12] показатель σ_t , зависящий от свойств стекловолокон, снизился всего на 5 %, тогда как показатель σ_c , чувствительный к свойствам полимерной матрицы, уменьшился на 12–13 %. Подобное различие выявлено для эпоксидного арамидного органопластика [14]. Состав авиационных топлив существенно влияет на старение ПКМ: показатель σ_b стеклопластика на основе эпоксидной матрицы Araldite [15] после 15 сут выдержки в авиационном бензине уменьшается всего на 7 %, а после действия реактивного топлива ATF ухудшается на 25 % (табл. 1).

Выдержка ПКМ в агрессивных жидкостях при повышенных температурах закономерно увеличивает эффекты старения. После 1 мес действия антиобледенительной жидкости Skydrol при комнатной температуре показатель σ_t органопластика снижается на 13 % [11]. Если испытания органопластика провести при температуре 60 °С, то снижение показателя σ_t увеличивается до 21 % [14]. Подобным образом повышение температуры смазочного масла с 25 до 60 °С увеличивает снижение показателя E_t пултрузионного стеклопластика на основе полиэфира с 25 до 38 %, а ползучесть – более чем на порядок после 14 мес испытаний [17].

Таблица 1

**Влияние агрессивных жидкостей на механические показатели
полимерных композиционных материалов (ПКМ)**

ПКМ*	Агрессивная жидкость, режим испытаний**	Срок старения, мес	Прирост массы, %	Показатель R***			Источник
				обозначение R	исходное значение R ₀ , МПа	k _R = R _t / R ₀ после воздействия жидкости	
УП ВКУ-39	Вода	3	0,3	σ _б /τ	1000/73	1,0/1,0	[3]
	Топливо ТС-1		0,05			1,02/1,01	
	Масло ИПМ-10		0,05			1,04/0,99	
	Масло МС-8П		0,05			1,01/1,0	
	ПОЖ**** Арктика ДГ		0,09			1,02/0,98	
УП ВКУ-27Л	Вода	3	0,6	σ _б /τ	1185/80	0,95/0,88	[4]
	Топливо ТС-1		0,1			0,95/1,06	
	Масло ИПМ-10		0,1			0,97/1,13	
	Масло МС-8П		0,1			0,97/1,06	
	ПОЖ Арктика ДГ		0,1			1,0/1,06	
	Спирт		0,2			0,82/1,0	
СП ВПС-48/7781	Вода	3	–	T	95	0,82	[5]
	Топливо ТС-1					0,86	
	Масло ИПМ-10					0,91	
	Масло МС-8П					0,90	
	ПОЖ Арктика ДГ					0,88	
	Спирт					0,8	
	Нефрас					0,91	
	Жидкость НГЖ-5Н					0,54	
ОП ВКО-21	Вода	3	1,8	σ _б	530	1,0	[6]
	Топливо ТС-1	1	0,12			0,92	
	Масло ИПМ-10		0,12			0,91	
ОП Оргалон АФ-1М	Вода	3	–	τ	100	0,60	[7]
	Бензин					0,80	
	Топливо ТС-1					0,60	
	Масло ИПМ-10					0,78	
	Масло МС-8П					0,72	
ОП AX6201FR	Топливо JET-A	1	0,86	σ _t	788	0,99	[11]
	Масло Mobile jet II engine		1,9			0,91	
	Жидкость Skydrol-LD4		1,3			0,87	
	Вода		1,5			0,97	
СП эпоксид-E-glass	Топливо JET-A	2,2	0,2	σ _t /σ _c	370/143	0,94/0,94	[12]
	Биотопливо		0,1			0,95/0,87	
	JET-A/биотопливо (4:1)		0,07			0,95/0,88	
ОП Resol/ Nomex	Реактивное топливо	0,033	0,83	σ _t /τ	33,4/13,6	0,99/0,96	[13]
	Гидравлическая жидкость		1,1			0,97/0,93	
ОП Aramid 49/895	Вода при 82 °С	1	–	σ _t /σ _c	188/97	0,94/0,64	[14]
	Дихлорметан					0,90/0,76	
	Реактивное топливо					0,93/0,76	
	Skydrol при 60 °С					0,79/0,60	
СП E-glass/ Araldite	Бензин Avgas 100LL	0,5	0,15	σ _б /E _б	42,8/620	0,93/0,76	[15]
	Реактивное топливо ATF		1,8			0,75/0,72	
* ПКМ: УП – углепластик, СП – стеклопластик, ОП – органоластик. ** Во всех примерах, кроме [14], образцы ПКМ выдержаны при комнатной температуре (RT). *** R – пределы прочности при растяжении (σ_t), сжатии (σ_c), изгибе (σ_б), межслойном сдвиге (τ) и модуль упругости при изгибе (E_б), измеренные при комнатной температуре. **** Противообледенительная жидкость.							

Проведенные испытания показали [3, 4, 18, 19], что среди различных классов ПКМ углепластики наиболее стойки к воздействию авиационных жидкостей. По данным работы [18] эпоксидные углепластики, выдержанные 73 сут в солевом растворе и в керосине, при увеличении массы на 0,1–0,16 % повысили предел прочности при растяжении на 3–6 %. После 10 сут пребывания в воде, реактивном топливе, гидравлической жидкости и противообледенительной присадке к топливу механические показатели эпоксидного углепластика изменяются незначительно [19]. Присадка и гидравлическая жидкость несущественно повреждают клеевое соединение, но катастрофически снижают его твердость и прочность при растяжении при температурах, превышающих комнатную. В клеевом соединении Cytek FM-73 в системе алюминиевого сплава 2024-T3 и боропластика через 42–50 сут воздействия топлива с антикоррозионной присадкой DCI-4A незначительно изменяется показатель вязкости разрушения G_{IC} , но он снижается на 34–60 % после контакта соединения со смесью воды и антистарителя топлива DGME [20].

Как показывают результаты работы [21], действие бензина и керосина существенно изменяет усталостные показатели эпоксидного полимера. Для разрушения сухих образцов требуется 3700 циклов при напряжении 33 МПа. После 50 сут выдержки в керосине при напряжении 32 МПа разрушение происходит через 1600 циклов. Влияние бензина еще более значительно: образцы разрушаются через 1400 циклов при нагрузке 22 МПа.

Рассмотренные примеры показывают, что для обоснованных заключений о топливостойкости, стойкости к маслам и техническим авиационным жидкостям ПКМ необходимо исследовать кинетику сорбции жидкостей при разных температурах и проводить измерение показателей R после достижения сорбционного равновесия с учетом влияния армирующих наполнителей и полимерных матриц при варьировании показателей σ_b , E_b , σ_c , E_c , σ_b , E_b , t . Пока недостаточно изучено влияние этих жидких сред на механические показатели ПКМ при низких и повышенных температурах. Можно ожидать, что при приближении температуры измерений к температуре стеклования полимерных матриц действие топлив окажется более значительным, чем при комнатной температуре. По данным работы [5] средний коэффициент сохранения показателя t стеклопластика, измеренного при комнатной температуре после 3 мес насыщения в восьми авиационных жидкостях, составил $k_t = 0,83$. При температуре измерений 120 °C этот показатель уменьшился до $k_t = 0,71$. Причины такой повышенной чувствительности ПКМ рассмотрены в работе [22] на примере пластифицирующего влияния влаги на ПКМ. Можно ожидать, что с помощью термомеханического и динамического механического анализов, фрактографии, профилометрии [23–25], циклических воздействий [26] и других подходов [27, 28], разработанных для исследований ранних стадий старения материалов, в ближайшие годы возможно изучить закономерности влияния авиационных жидкостей на свойства ПКМ.

Старение ПКМ под воздействием водных растворов солей, кислот и щелочей

Водные растворы солей, кислот и щелочей также могут ухудшать свойства ПКМ, т. е. приводить к их значительному старению. Индикаторами такого старения являются показатели k_R , представленные в табл. 2.

Общей закономерностью результатов, полученных авторами работ [29–37], является повышенная активность растворов кислот и щелочей по сравнению с действием дистиллированной и морской воды как при комнатной [29–35], так и при повышенных температурах [31, 32, 36, 37]. При одинаковых концентрациях растворов NaOH более агрессивен для стеклопластика TEXIPREG ET443, чем растворы HCl и H₂SO₄ [29, 30].

Таблица 2

**Влияние растворов кислот и щелочей на механические показатели
полимерных композиционных материалов (ПКМ)**

ПКМ*	Агрессивная жидкость, режим испытаний**	Срок старения, сут	При- рост массы, %	Показатель R***			Источ- ник
				обо- значе- ние R	исходное значение R ₀ , МПа	k _R = R/R ₀ после воздействия жидкости	
СП ТЕХI- PREG ET443	10%-ный NaOH в воде (RT)	36	4,2	σ_b/E_b	416/20500	0,78/0,73	[29]
	10%-ный HCl в воде (RT)		4,7			0,84/0,78	
	10%-ный H ₂ SO ₄ в воде (RT)		5,2			1,02/0,98	[30]
УП для армирова- ния бетона	Вода (RT)	83	0,1	σ_b	2300	1,04	[31]
	Морская вода (RT)		0,1			0,98	
	Ca(OH) ₂ + KOH + NaOH (RT)		0,5			0,54	
Эпоксидный полимер DGEBA	Вода (RT)	80	–	σ_c	95	0,96	[32]
	5%-ный HCl в воде (RT)					0,86	
	10%-ный NaOH в воде (RT)					0,93	
УП на основе DGEBA	Вода (RT)	80	–	σ_c	1276	1,0	
	5%-ный HCl в воде (RT)					0,98	
	10%-ный NaOH в воде (RT)					0,99	
СП на основе DGEBA	Морская вода (RT)	3	0,67	σ_b	330	0,88	[33]
	Водный раствор HNO ₃ (RT)		1,0			0,93	
	Водный раствор KOH (RT)		0,8			0,43	
Эпоксид	5%-ный H ₂ SO ₄ в воде (RT)	42	–	σ_t	48	0,39	[34]
Эпоксидный УП					4400	0,69	
СП эпоксид- E-glass	Морская вода (RT)	2,2	0,2	P _b ****	6760****	0,94/0,94	[35]
	Ca(OH) ₂ + KOH + NaOH (RT)		0,1			0,95/0,87	
	Водный раствор HCl (RT)		0,07			0,95/0,88	
Виниловый БП	Ca(OH) ₂ + KOH + NaOH (60 °C)	208	0,26	σ_b/τ	1265/39	0,63/0,78	[36]
Виниловый СП			0,57		1555/50	0,93/0,95	
Эпоксидный БП			0,79		1501/46	0,61/0,86	
Эпоксидный БП (пултрузия)	Вода (RT)	4320	0,1	σ_t/E_t	899/50300	1,04/0,96	[37]
	Вода (80 °C)		0,56			0,51/0,90	
	Раствор щелочи (RT)		0,14			0,87/0,94	
	Раствор щелочи (80 °C)		0,63			0,41/0,64	

* ПКМ: УП – углепластик, СП – стеклопластик, БП – базальтопластик.
 ** В скобках указана температура выдержки (RT – комнатная температура).
 *** R – пределы прочности при растяжении (σ_t), сжатии (σ_c), изгибе (σ_b), межслойном сдвиге (τ) и модули упругости при растяжении (E_t) и изгибе (E_b), измеренные при комнатной температуре.
 **** P_b – предельная нагрузка при изгибе, Н.

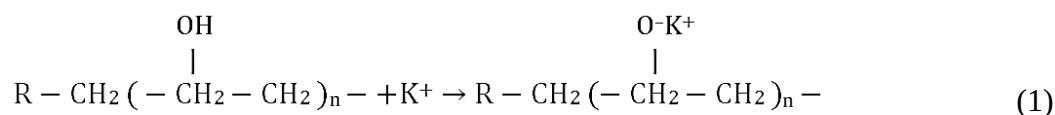
После 36 сут выдержки образцов толщиной 2,1 мм сорбировалось 4,2–5,2 % растворов, но предельное насыщение не достигнуто. Поэтому при увеличении продолжительности испытаний значения k_R могли бы еще понизиться, по сравнению с указанными в табл. 2. Микроскопические исследования показали преобразование начальной гладкой поверхности стеклопластика в шероховатую и появление микротрещин в эпоксидной матрице [30].

Авторы работы [31] исследовали три варианта углепластика в чистой воде, искусственной морской воде и щелочном растворе, моделирующем среду бетона (118 г/л Ca(OH)₂ + 4 г/л KOH + 0,9 г/л NaOH). По приросту массы и изменению предела прочности при изгибе для всех вариантов углепластика существенное влияние оказал щелочной раствор даже при комнатной температуре воздействия (табл. 2). Дистиллированная и морская вода при комнатной температуре не изменила значений σ_b , но понизила этот показатель на 30–45 %, будучи нагретой до 50 °C. По мнению авторов работы

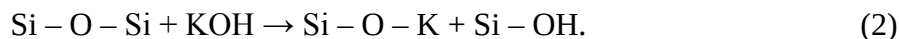
[31], обнаруженные изменения свойств вызваны пластификацией полимерной матрицы. Эффекты от воздействия щелочи также значительны и катастрофически снижают показатель σ_b при любых температурах старения, что позволяет предположить доминирующую роль деструкции полимерной матрицы химическими реагентами.

Активизацию пластификации при повышении температуры воды и водных растворов HCl и NaOH исследовали в работе [32] при погружении образцов эпоксидного углепластика и его отдельно отвержденной матрицы DGEBA в жидкости при температурах 20, 40 и 60 °C в течение 20, 40 и 80 сут. Температура стеклования, измеренная методом динамического механического анализа, в исходном состоянии эпоксидного полимера составила 139 °C и на разных этапах старения изменялась в пределах от 127 до 147 °C, демонстрируя конкуренцию процессов пластификации и доотверждения [22, 25].

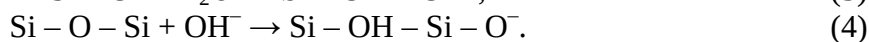
Образцы стеклопластика на основе эпоксидного связующего DGEBA находились при комнатной температуре в растворах искусственной морской воды (pH = 8,2), кислоты HNO₃ (pH = 1) и щелочи KOH (pH = 13). За 150 сут образцы сорбировали соответственно 0,67; 1,0 и 0,8 % жидкостей [33]. В табл. 2 отмечено существенное снижение показателя σ_b в растворе щелочи. Такой значительный эффект старения вызван не только пластификацией, но и химическими реакциями. Анион K в KOH разрушает полярные связи в полимере. Атом водорода в полимерной цепи заменяется атомом калия, что является причиной снижения прочности стеклопластика:



Кроме того, щелочь разрушает стеклянные волокна [33]:



Молекулы воды также участвуют в химическом взаимодействии со стекловолокном посредством реакций [38, 39]:



Низкомолекулярные продукты, образованные реакциями (2)–(4), в процессе длительной выдержки в растворах могут удаляться из стеклопластика, уменьшая массу образцов. Это подтверждено в работе [40], в которой выявлено уменьшение массы стеклянных волокон на 2 % после 3 ч выдержки в водном растворе NaOH и на 1–4 % после 28 сут пребывания в 5%-ном растворе NaOH (pH = 14) [41].

Аналогичным образом водные растворы щелочей вызывают травление поверхности и уменьшение прочности базальтовых волокон [36, 37, 39, 42], особенно при повышении температуры раствора. По данным работы [43], после 2 недель действия щелочного раствора при 20 °C показатель σ_t уменьшается с 2,4 до 1,0 ГПа, а при температуре 60 °C – до 0,7 ГПа. Модуль упругости также уменьшается с 80,5 до 63 и 56 ГПа соответственно. В работе [44] сравнивалось действие растворов NaOH и HCl на стекловолокна и базальтовые волокна. После 3 ч кипячения в растворе HCl массовое количество Si на поверхности волокон увеличилось с 31 до 69 %, но снизилось до 25 % после воздействия NaOH. При этом после воздействия кислоты возросло содержание элементов металлов Na, Mg, Al, K, Ca, Fe (всего на ~39 % (по массе)) из-за того, что атомы металлов менялись местами с H⁺ в кислоте. Разрушение структуры решетки на поверхности волокон является причиной снижения прочности пластика. После аналогичного

кипячения в щелочи структура решетки волокон на поверхности разрушается под воздействием OH^- в соответствии с реакцией (4). Из-за этого на поверхности волокон наблюдается увеличение содержания Na с 4,5 до 10,8 % [44].

Элементный анализ, проведенный авторами работы [45], показал, что после 3 ч кипячения базальтовых волокон в воде обнаруживается несущественное присутствие атомов Na, Ca, K, Si (0,02–0,04 % (по массе)). При таком же воздействии в растворе NaOH количество атомов K и Si возрастает на 2–4 % (по массе). В растворе HCl содержание Na возросло на 0,7 % (по массе), Al – на 1,6 % (по массе), Fe – на 1,5 % (по массе), Mg – на 0,63 % (по массе). Таким образом, доказано, что ионы металлов переходят в кислотный раствор, а щелочной раствор обогащается калием, кремнием и алюминием. На микрофотографиях показаны гладкие поверхности базальтовых волокон, выдержанных в воде и кислоте, но шероховатые после выдержки в щелочи. Сделан вывод, что стойкость к воздействию воды высокая. Поскольку щелочные ионы R более подвижны в объеме базальтового стекла, то на поверхности происходит реакция

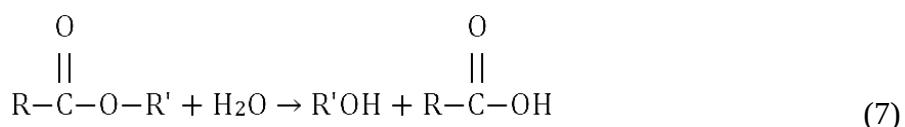


Такая реакция характерна для воды и щелочного раствора. Структура решетки на поверхности волокон разрушается OH-группами по уравнению

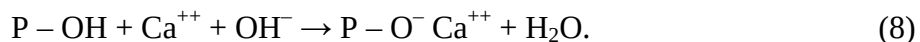


Мостиковые кислородные связи разрушаются OH-группами, что вызывает превращение решетки на поверхности в гелеподобную структуру, видимую на снимках на структурном и микроструктурном уровнях. Элементный анализ показал, что содержание кремния уменьшается с 51 до 48 % (по массе), тогда как содержание Na вырастает с 3,8 до 7,7 % (по массе). В результате выдержка в воде практически не изменяет прочность базальтового волокна, выдержка в кислоте уменьшает разрывную нагрузку на 23 %, а выдержка в щелочном растворе снижает нагрузку на 90 % [45].

В работе [46] методом инфракрасной спектроскопии исследован водный гидролиз ненасыщенного полиэфира $\text{R} - \text{C} = \text{O} - \text{R}'$, где R – алкильная группа, R' – арильная группа. В результате реакции



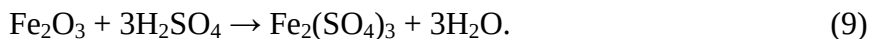
образуются спирт и кислота, которые снижают механические показатели полимера. Эпоксидный полимер гидролизует в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по схеме [46]



В эпоксидных полимерах на основе бисфенола А в макроцепях содержится большое количество четвертичных атомов углерода, расположенных в основных цепях, которые под воздействием кислот способны образовывать третичные положительные углеродные ионы, разрывать макромолекулы и терять органические элементы. Такой тип реакций, приводящий к образованию карбониллов, рассмотрен в работе [47].

Результаты сравнительных испытаний двух типов углеродных волокон, четырех составов базальтовых волокон и 10 составов стекловолокон на стойкость к воде и водным растворам NaCl, HCl, NaOH рассмотрены в работе [48]. После 7 сут пребывания волокон в этих жидкостях сравнивали потери массы, микрофотографии поверхности образцов, состав элементов в поверхностном слое волокон. Углеродные волокна продемонстрировали несущественные изменения. Базальтовые волокна оказались стойкими к кислоте, но склонны к реакциям со щелочью типа (2)–(6), что соответствует выводам

работ [44, 46]. Стекловолокна имеют низкую стойкость к кислоте и наибольшие потери массы – от 22 до 35 %. Все волокна стойки к воде. Стекловолокна, содержащие бор, весьма подвержены коррозии. Они теряют от 20 до 30 % (по массе) из-за выщелачивания оксидов, особенно Al_2O_3 , что показано в работе [49]. Подобные результаты получены и в работе [50]: реакции стекловолокон и базальтовых волокон в щелочи соответствуют типам (5) и (6). В базальтовых волокнах под действием кислоты происходит реакция



В результате после обработки в кислоте базальтовых волокон создается две группы связей: ковалентные связи между поверхностными –ОН-группами и сложного эфира с карбоновой кислотой; водородные связи между карбонильными группами эфира и ОН-группами волокна [50].

Таким образом, водные растворы солей, кислот и щелочей являются весьма агрессивными жидкими средами как для полимерных матриц, так и для армирующих волокон ПКМ, особенно при повышенных температурах. Химические реакции полимерных матриц в этих средах протекают при одновременной пластификации. Для получения обоснованных заключений о стойкости ПКМ к воздействию агрессивных жидкостей большое значение имеет выбор правильной методики и последовательности операций при проведении исследований. Примером такого удачного методического решения является работа [51]. Долговечность и разрушение базальтопластиков в этой работе сравниваются с аналогичными показателями для углепластиков и стеклопластиков после пребывания в воде и водных растворах солей (смесь NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4 , CaCl_2), кислот, смеси щелочей ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH} + \text{NaOH}$) в течение 7, 18, 34 и 66 сут при температурах 25 и 55 °С. Сравнивается действие выбранных жидкостей на волокна, отдельно отвержденную эпоксидную матрицу и ПКМ. В обязательном порядке сопоставляются элементный состав и структура поверхности волокон в исходном состоянии и после воздействия воды и растворов. Основными критериями старения являются механические показатели σ_t и E_t , измеренные для волокон, полимерной матрицы и композитов. Дополнительные сведения о механизме старения можно получить при анализе инфракрасных спектров эпоксидной матрицы. Оценку обратимого пластифицирующего воздействия можно получить после измерения σ_t и E_t высушенных образцов [22, 23] и анализа кинетики сорбции, как показано в работах [52, 53].

Заключения

Представленный анализ показывает, что старение ПКМ в химически агрессивных жидкостях представляет собой сложный комплекс физико-химических превращений в полимерных матрицах, армирующих волокнах и на границе «полимер–наполнитель», выявление которых требует тщательно проработанного методического обеспечения. Рассмотренные примеры показывают возможность нахождения доминирующих процессов, в результате которых изменяются механические свойства ПКМ. Необходимые сведения для понимания сущности и закономерностей старения требуют таких методов контроля, как динамический механический и термомеханический анализ, микроскопия, профилометрия, элементный анализ, инфракрасная спектроскопия, массоперенос в сочетании с измерениями традиционных прочностных показателей.

Для получения обоснованных заключений о стойкости авиационных ПКМ к топливам, маслам и техническим жидкостям целесообразно усовершенствовать методики испытаний, чтобы с их помощью выявлять химические реакции деструкции и до отверждения на фоне физических эффектов набухания, пластификации, релаксации внутренних напряжений во всем интервале температур эксплуатации.

Перспективными путями повышения стойкости ПКМ к химически активным жидкостям являются наномодифицирование полимерных матриц [33], обработка волокон в кислотах и щелочах для повышения адгезии [50, 54, 55], нанесение защитных слоев на волокно [49, 56], оптимизация составов, схем армирования и режимов прессования. Проведенный анализ позволяет существенно дополнить сведения о стойкости ПКМ, рассмотренные в работе [57].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-53-56009.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 288 с.
2. ГОСТ 12020–2018. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред. М.: Стандартинформ, 2018. 21 с.
3. Мишуров К.С., Мишкин С.И. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-39 // Труды ВИАМ. 2016. № 12 (48). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-8-8.
4. Мишуров К.С., Павловский К.А., Имамединов Э.Ш. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-27Л // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.
5. Курносов А.О., Мельников Д.А., Соколов И.И. Стеклопластики конструкционного назначения для авиастроения // Труды ВИАМ. 2015. № 8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-8-8.
6. 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.
7. Кан А.Ч., Кулагина Г.С., Аюпов Т.Р., Железина Г.Ф. Влияние факторов внешней среды на характеристики антифрикционного органопластика Оргалон АФ-1М // Труды ВИАМ. 2022. № 3 (109). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-91-101.
8. ASTM D 543-21. Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents. ASTM International, 2021. 8 p.
9. ISO 175:2010. Plastics – Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals. International Organization for Standardizations, 2021. 20 p.
10. ISO 4599:1986. Plastics – Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) – Bent strip method. International Organization for Standardizations. 1986. 6 p.
11. Kim G., He Y., Kulkarni S., Sterkenburg R. The influence of aircraft fluid ingress on tensile properties of aramid fiber composites // Advanced Composite Materials. 2021. Vol. 30. No. 4. P. 365–379.
12. Kumarasamy S., Mazlan N.M., Abidin M.S.Z., Anjang A. Influence of Fuel Absorption on the Mechanical Properties of Glass-Fiber-Reinforced Epoxy Laminates // Journal of King Saud University – Engineering Sciences. 2020. Vol. 32. No. 8. P. 548–554.
13. Ren G., Zhu X., Men X. et al. The effect of oil fouling on the mechanical and tribological properties of nomex fabric/phenolic composite // Journal of Composite Materials. 2016. Vol. 50. No. 3. P. 427–432.
14. Sala G. Composite degradation due to fluid absorption // Composites. Part B: Engineering. 2000. Vol. 31. No. 5. P. 357–373.
15. Khagendra K., Yadav S., Lohchab D. Influence of Aviation Fuel on Mechanical properties of Glass Fiber-Reinforced Plastic Composite // International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology. 2016. Vol. 3. No. 4. P. 58–65.

16. Kim G., Sterkenburg R. Investigating the effects aviation fluids have on the flatwise compressive strength of Nomex® honeycomb core material // *Journal of Sandwich Structures and Materials*. 2021. Vol. 23. No. 1. P. 365–382.
17. De Souza L.R., Marques A.T., D’Almeida J.R.M. Effects of aging on water and lubricating oil on the creep behavior of a GFRP matrix composite // *Composite Structures*. 2017. Vol. 168. P. 285–291.
18. Condruz M., Paraschiv A., Pușcașu C., Sebastian Vintilă I. Tensile behavior of humid aged advanced composites for helicopter external fuel tank development // *MATEC Web of Conferences*. 2018. Vol. 145. Art. 02004.
19. Sugita Y., Winkelmann C., La Saponara V. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance // *Composites Science and Technology*. 2010. Vol. 70. No. 5. P. 829–839.
20. Rider A., Yeo E. *The Chemical Resistance of Epoxy Adhesive Joints Exposed to Aviation Fuel and its Additives*. New York: Sciences, 2005. 29 p.
21. Genanu M.H.B.H. Study the Effect of Immersion in Gasoline and Kerosene on Fatigue Behavior for Epoxy Composites Reinforcement with Glass Fiber // *The Fifth Scientific Conference of University of Wasit* (October 18–19, 2011). 2011. P. 1–10.
22. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic Aging of Aviation Polymer Composite Materials: I. Influence of Significant Factors // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020. No. 4. P. 364–372.
23. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic Aging of Aviation Polymer Composite Materials: II. Development of Methods for Studying the Early Stages of Aging // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020. No. 10. P. 1088–1094.
24. Startsev V.O., Lebedev M.P., Frolov A.S., Nizina T.A. Relationship between the deformability and fractographic characteristics of fracture surfaces of epoxy polymers // *Doklady Physical Chemistry*. 2017. Vol. 476. No. 1. P. 149–152.
25. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis // *Mechanics of Composite Materials*. 2020. Vol. 56. No. 2. P. 227–240.
26. Petrov M.G., Lebedev M.P., Startsev O.V., Kopyrin M.M. Effect of Low Temperatures and Moisture on the Strength Performance of Carbon Fiber Reinforced Plastic // *Doklady Physical Chemistry*. 2021. Vol. 500. No. 1. P. 85–91.
27. Kablov E.N., Startsev V.O. The Influence of Internal Stresses on the Aging of Polymer Composite Materials: a Review // *Mechanics of Composite Materials*. 2021. Vol. 57. No. 5. P. 565–576.
28. Николаев Е.В., Славин А.В., Старцев В.О., Лаптев А.Б. Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы (к 120-летию Г.В. Акимова) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 9 (103). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-117-130.
29. Amaro A.M., Reis P.N.B., Neto M.A., Louro C. Effects of alkaline and acid solutions on glass/epoxy composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. Vol. 98. No. 4. P. 853–862.
30. Amaro A.M., Reis P.N.B., Neto M.A., Louro C. Effect of different acid solutions on glass/epoxy composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2013. Vol. 32. No. 14. P. 1018–1029.
31. Cabral-Fonseca S., Nunes J.P., Rodrigues M.P., Eusébio M.I. Durability of carbon fibre reinforced polymer laminates used to reinforced concrete structures // *Science and Engineering of Composite Materials*. 2011. Vol. 18. No. 4. P. 201–207.
32. Uthaman A., Xian G., Thomas S. et al. Durability of an epoxy resin and its carbon fiber-reinforced polymer composite upon immersion in water, acidic, and alkaline solutions // *Polymers*. 2020. Vol. 12. No. 3. Art. 614.
33. Kattaguri R., Fulmali A.O., Prusty R.K., Ray B.C. Effects of acid, alkaline, and seawater aging on the mechanical and thermomechanical properties of glass fiber/epoxy composites filled with carbon nanofibers // *Journal of Applied Polymer Science*. 2020. Vol. 137. No. 10. Art. 48434.
34. Ji Y., Kim Y.J. Effects of Sulfuric Acid on Durability Characteristics of CFRP Composite Sheets // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2017. Vol. 29. No. 10. Art. 04017159.

35. Bazli M., Ashrafi H., Oskouei A.V. Effect of harsh environments on mechanical properties of GFRP pultruded profiles // *Composites. Part B: Engineering*. 2016. Vol. 99. P. 203–215.
36. Benmokrane B., Elgabbas F., Ahmed E.A., Cousin P. Characterization and Comparative Durability Study of Glass/Vinylester, Basalt/Vinylester, and Basalt/Epoxy FRP Bars // *Journal of Composites for Construction*. 2015. Vol. 19. No. 6. Art. 04015008.
37. Li H., Xian G., Wu J. Durability and Fatigue Performances of Basalt Fiber/Epoxy Reinforcing Bars // *Proceedings of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering*. 2012. P. 1–8.
38. Garg M., Sharma S., Mehta R. Carbon nanotube-reinforced glass fiber epoxy composite laminates exposed to hygrothermal conditioning // *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. No. 18. P. 8562–8578.
39. Jain N., Singh V.K., Chauhan S. Review on effect of chemical, thermal, additive treatment on mechanical properties of basalt fiber and their composites // *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*. 2017. Vol. 26. No. 5–6. P. 205–211.
40. Wei B., Cao H., Song S. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment // *Materials and Design*. 2010. Vol. 31. No. 9. P. 4244–4250.
41. Coricciati A., Corvaglia P., Mosheyev G. Durability of fibers in aggressive alkaline environment // *ICCM International Conferences on Composite Materials*. 2009. P. 1–10.
42. Dhand V., Mittal G., Rhee K.Y. et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites // *Composites. Part B: Engineering*. 2015. Vol. 73. P. 166–180.
43. Lu Z., Xian G. Resistance of basalt fibers to elevated temperatures and water or alkaline solution immersion // *Polymer Composites*. 2018. Vol. 39. No. 7. P. 2385–2393.
44. Wang M., Zhang Z., Li Y. et al. Chemical durability and mechanical properties of alkali-proof basalt fiber and its reinforced epoxy composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2008. Vol. 27. No. 4. P. 393–407.
45. Quagliarini E., Monni F., Bondioli F., Lenci S. Basalt fiber ropes and rods: Durability tests for their use in building engineering // *Journal of Building Engineering*. 2016. Vol. 5. P. 142–150.
46. Arias J.P.M., Bernal C., Vázquez A., Escobar M.M. Aging in Water and in an Alkaline Medium of Unsaturated Polyester and Epoxy Resins: Experimental Study and Modeling // *Advances in Polymer Technology*. 2018. Vol. 37. No. 2. P. 450–460.
47. Pan W., Zhang D., Lu M. et al. Study on the Morphology Characteristics of Epoxy Resin of Composite Insulator under Acid-heat Condition // *Journal of Physics: Conference Series*. 2022. Vol. 2213. No. 1. Art. 012010.
48. Cousin P., Hassan M., Vijay P.V. et al. Chemical resistance of carbon, basalt, and glass fibers used in FRP reinforcing bars // *Journal of Composite Materials*. 2019. Vol. 53. No. 26–27. P. 3651–3670.
49. Lebedev M.P., Startsev O.V., Kychkin A.K. The effects of aggressive environments on the mechanical properties of basalt plastics // *Heliyon*. 2020. Vol. 6. No. 3. Art. e03481.
50. Manikandan V., Winowlin Jappes J.T., Suresh Kumar S.M., Amuthakkannan P. Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites // *Composites. Part B: Engineering*. 2012. Vol. 43. No. 2. P. 812–818.
51. Wu G., Wang X., Wu Z. et al. Durability of basalt fibers and composites in corrosive environments // *Journal of Composite Materials*. 2015. Vol. 49. No. 7. P. 873–887.
52. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // *Труды ВИАМ*. 2018. № 9 (69). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
53. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. Vol. 461. No. 2. P. 80–83.
54. Сидорина А.И. Модификация поверхности углеродных армирующих наполнителей для полимерных композиционных материалов электрохимической обработкой (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 4 (110). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.05.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.

55. Pandian A., Vairavan M., Jebbas Thangaiah W.J., Uthayakumar M. Effect of Moisture Absorption Behavior on Mechanical Properties of Basalt Fibre Reinforced Polymer Matrix Composites // *Journal of Composites*. 2014. Vol. 2014. Art. ID 587980.
56. Lipatov Y.V., Gutnikov S.I., Manylov M.S. et al. High alkali-resistant basalt fiber for reinforcing concrete // *Materials and Design*. 2015. Vol. 73. P. 60–66.
57. 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 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

References

1. Moiseev Yu.V., Zaikov G.E. Chemical resistance of polymers in aggressive environments. Moscow: Khimiya, 1979, 288 p.
2. State Standard 12020–2018. Plastics. Methods for determining the resistance to the action of chemical media. Moscow: Standartinform, 2018, 21 p.
3. Mishurov K.S., Mishkin S.I. Environmental effect on properties of CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic) VKU-39. *Trudy VIAM*, 2016, no. 12 (48), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 31, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-12-8-8.
4. Mishurov K.S., Pavlovskiy K.A., Imametdinov E.Sh. fiber reinforced plastic VKU-27L. *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (63), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 31, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.
5. Kurnosov A.O., Melnikov D.A., Sokolov I.I. Structural glass-reinforced plastics purposed for aviation industry. *Trudy VIAM*, 2015, no. 8, paper no. 08. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: May 31, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-8-8.
6. Voynov S.I., Zhelezina G.F., Solovyeva N.A., Yamshchikova G.A. Environmental effects on properties of aramid fiber reinforced plastic manufactured by RTM method. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 4 (37), pp. 72–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-72-78.
7. Kan A.Ch., Kulagina G.S., Ayupov T.R., Zhelezina G.F. The influence of environmental factors on the characteristics of antifriction organoplasty Orgalon AF-1M. *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (109), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-91-101.
8. ASTM D 543-21. Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents. ASTM International, 2021, 8 p.
9. ISO 175:2010. Plastics – Methods of test for the determination of the effects of immersion in liquid chemicals. International Organization for Standardization, 2021, 20 p.
10. ISO 4599:1986. Plastics – Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) – Bent strip method. International Organization for Standardization, 1986, 6 pp.
11. Kim G., He Y., Kulkarni S., Sterkenburg R. The influence of aircraft fluid ingress on tensile properties of aramid fiber composites. *Advanced Composite Materials*, 2021, vol. 30, no. 4, pp. 365–379.
12. Kumarasamy S., Mazlan N.M., Abidin M.S.Z., Anjang A. Influence of Fuel Absorption on the Mechanical Properties of Glass-Fiber-Reinforced Epoxy Laminates. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*, 2020, vol. 32, no. 8, pp. 548–554.
13. Ren G., Zhu X., Men X. et al. The effect of oil fouling on the mechanical and tribological properties of nomex fabric/phenolic composite. *Journal of Composite Materials*, 2016, vol. 50, no. 3, pp. 427–432.
14. Sala G. Composite degradation due to fluid absorption. *Composites. Part B: Engineering*, 2000, vol. 31, no. 5, pp. 357–373.
15. Khagendra K., Yadav S., Lohchab D. Influence of Aviation Fuel on Mechanical properties of Glass Fiber-Reinforced Plastic Composite. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2016, vol. 3, no. 4, pp. 58–65.
16. Kim G., Sterkenburg R. Investigating the effects aviation fluids have on the flatwise compressive strength of Nomex® honeycomb core material. *Journal of Sandwich Structures and Materials*, 2021, vol. 23, no. 1, pp. 365–382.
17. De Souza L.R., Marques A.T., D’Almeida J.R.M. Effects of aging on water and lubricating oil on the creep behavior of a GFRP matrix composite. *Composite Structures*, 2017, vol. 168, pp. 285–291.

18. Condruz M., Paraschiv A., Pușcașu C., Sebastian Vintilă I. Tensile behavior of humid aged advanced composites for helicopter external fuel tank development. *MATEC Web of Conferences*, 2018, vol. 145, art. 02004.
19. Sugita Y., Winkelmann C., La Saponara V. Environmental and chemical degradation of carbon/epoxy lap joints for aerospace applications, and effects on their mechanical performance. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, no. 5, pp. 829–839.
20. Rider A., Yeo E. *The Chemical Resistance of Epoxy Adhesive Joints Exposed to Aviation Fuel and its Additives*. New York: Sciences, 2005, 29 p.
21. Genanu M.H.B.H. Study the Effect of Immersion in Gasoline and Kerosene on Fatigue Behavior for Epoxy Composites Reinforcement with Glass Fiber. *The Fifth Scientific Conference of University of Wasit*, October 18–19, 2011, pp. 1–10.
22. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic Aging of Aviation Polymer Composite Materials: I. Influence of Significant Factors. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020, vol. 2020, no. 4, pp. 364–372.
23. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic Aging of Aviation Polymer Composite Materials: II. Development of Methods for Studying the Early Stages of Aging. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020, vol. 2020, no. 10, pp. 1088–1094.
24. Startsev V.O., Lebedev M.P., Frolov A.S., Nizina T.A. Relationship between the deformability and fractographic characteristics of fracture surfaces of epoxy polymers. *Doklady Physical Chemistry*, 2017, vol. 476, no. 1, pp. 149–152.
25. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis. *Mechanics of Composite Materials*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 227–240.
26. Petrov M.G., Lebedev M.P., Startsev O.V., Kopyrin M.M. Effect of Low Temperatures and Moisture on the Strength Performance of Carbon Fiber Reinforced Plastic. *Doklady Physical Chemistry*, 2021, vol. 500, no. 1, pp. 85–91.
27. Kablov E.N., Startsev V.O. The Influence of Internal Stresses on the Aging of Polymer Composite Materials: a Review. *Mechanics of Composite Materials*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 565–576.
28. Nikolaev E.V., Slavin A.V., Startsev V.O., Laptev A.B. Modern approaches to assessing the impact of external factors on materials and complex technical systems (to the 120th anniversary of G.V. Akimov). *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 31, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-117-130.
29. Amaro A.M., Reis P.N.B., Neto M.A., Louro C. Effects of alkaline and acid solutions on glass/epoxy composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98, no. 4, pp. 853–862.
30. Amaro A.M., Reis P.N.B., Neto M.A., Louro C. Effect of different acid solutions on glass/epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, vol. 32, no. 14, pp. 1018–1029.
31. Cabral-Fonseca S., Nunes J.P., Rodrigues M.P., Eusébio M.I. Durability of carbon fibre reinforced polymer laminates used to reinforced concrete structures. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2011, vol. 18, no. 4, pp. 201–207.
32. Uthaman A., Xian G., Thomas S. et al. Durability of an epoxy resin and its carbon fiber-reinforced polymer composite upon immersion in water, acidic, and alkaline solutions. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 3, art. 614.
33. Kattaguri R., Fulmali A.O., Prusty R.K., Ray B.C. Effects of acid, alkaline, and seawater aging on the mechanical and thermomechanical properties of glass fiber/epoxy composites filled with carbon nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, vol. 137, no. 10, art. 48434.
34. Ji Y., Kim Y.J. Effects of Sulfuric Acid on Durability Characteristics of CFRP Composite Sheets. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, vol. 29, no. 10, art. 04017159.
35. Bazli M., Ashrafi H., Oskouei A.V. Effect of harsh environments on mechanical properties of GFRP pultruded profiles. *Composites. Part B: Engineering*, 2016, vol. 99, pp. 203–215.
36. Benmokrane B., Elgabbas F., Ahmed E.A., Cousin P. Characterization and Comparative Durability Study of Glass/Vinylester, Basalt/Vinylester, and Basalt/Epoxy FRP Bars. *Journal of Composites for Construction*, 2015, vol. 19, no. 6, art. 04015008.
37. Li H., Xian G., Wu J. Durability and Fatigue Performances of Basalt Fiber/Epoxy Reinforcing Bars. *Proceedings of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering*, 2012, pp. 1–8.
38. Garg M., Sharma S., Mehta R. Carbon nanotube-reinforced glass fiber epoxy composite laminates exposed to hygrothermal conditioning. *Journal of Materials Science*, 2016, vol. 51, no. 18, pp. 8562–8578.

39. Jain N., Singh V.K., Chauhan S. Review on effect of chemical, thermal, additive treatment on mechanical properties of basalt fiber and their composites. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 2017, vol. 26, no. 5–6, pp. 205–211.
40. Wei B., Cao H., Song S. Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment. *Materials and Design*, 2010, vol. 31, no. 9, pp. 4244–4250.
41. Coricciati A., Corvaglia P., Mosheyev G. Durability of fibers in aggressive alkaline environment. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2009, pp. 1–10.
42. Dhand V., Mittal G., Rhee K.Y. et al. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites. *Composites. Part B: Engineering*, 2015, vol. 73, pp. 166–180.
43. Lu Z., Xian G. Resistance of basalt fibers to elevated temperatures and water or alkaline solution immersion. *Polymer Composites*, 2018, vol. 39, no. 7, pp. 2385–2393.
44. Wang M., Zhang Z., Li Y. et al. Chemical durability and mechanical properties of alkali-proof basalt fiber and its reinforced epoxy composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, vol. 27, no. 4, pp. 393–407.
45. Quagliarini E., Monni F., Bondioli F., Lenci S. Basalt fiber ropes and rods: Durability tests for their use in building engineering. *Journal of Building Engineering*, 2016, vol. 5, pp. 142–150.
46. Arias J.P.M., Bernal C., Vázquez A., Escobar M.M. Aging in Water and in an Alkaline Medium of Unsaturated Polyester and Epoxy Resins: Experimental Study and Modeling. *Advances in Polymer Technology*, 2018, vol. 37, no. 2, pp. 450–460.
47. Pan W., Zhang D., Lu M. et al. Study on the Morphology Characteristics of Epoxy Resin of Composite Insulator under Acid-heat Condition. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, vol. 2213, no. 1, art. 012010.
48. Cousin P., Hassan M., Vijay P.V. et al. Chemical resistance of carbon, basalt, and glass fibers used in FRP reinforcing bars. *Journal of Composite Materials*, 2019, vol. 53, no. 26–27, pp. 3651–3670.
49. Lebedev M.P., Startsev O.V., Kychkin A.K. The effects of aggressive environments on the mechanical properties of basalt plastics. *Heliyon*, 2020, vol. 6, no. 3, art. e03481.
50. Manikandan V., Winowlin Jappes J.T., Suresh Kumar S.M., Amuthakkannan P. Investigation of the effect of surface modifications on the mechanical properties of basalt fibre reinforced polymer composites. *Composites. Part B: Engineering*, 2012, vol. 43, no. 2, pp. 812–818.
51. Wu G., Wang X., Wu Z. et al. Durability of basalt fibers and composites in corrosive environments. *Journal of Composite Materials*, 2015, vol. 49, no. 7, pp. 873–887.
52. Slavin A.V., Startsev O.V. Properties of aircraft glass- and carbonfibers reinforced plastics at the early stage of natural weathering. *Trudy VIAM*, 2018, no. 9 (69), paper no. 8. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 31, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
53. Kablov E.N., Startsev O.V., Panin S.V. Moisture transfer in carbon-fiber-reinforced plastic with degraded surface. *Doklady Physical Chemistry*, 2015, vol. 461, no. 2, pp. 80–83.
54. Sidorina A.I. Modification of the surface of carbon reinforcing fillers for polymer composite materials by electrochemical treatment (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 31, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-61-74.
55. Pandian A., Vairavan M., Jebbas Thangaiah W.J., Uthayakumar M. Effect of Moisture Absorption Behavior on Mechanical Properties of Basalt Fibre Reinforced Polymer Matrix Composites. *Journal of Composites*, 2014, vol. 2014, art. ID 587980.
56. Lipatov Y.V., Gutnikov S.I., Manylov M.S. et al. High alkali-resistant basalt fiber for reinforcing concrete. *Materials and Design*, 2015, vol. 73, pp. 60–66.
57. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

Информация об авторах

Старцев Валерий Олегович, начальник лаборатории, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Valery O. Startsev, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.06.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 15.06.2022.
The article was submitted 10.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 15.06.2022.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-113-122

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОБЪЕМНО-АРМИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ (обзор)

А.В. Славин¹, А.Н. Силкин², Д.В. Гриневич¹, Н.О. Яковлев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

²Акционерное общество «ОНИП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск, Россия; info@technologiya.ru

Аннотация. Рассмотрены композиционные материалы с объемно-армированной структурой. Проведен обзор основных вариантов материалов по способу изготовления: тканые, вязаные, плетеные и со сквозным армированием, а также тканые с многоосным полотном и тканые с просветом. Объемное армирование позволяет повысить прочность на сдвиг, сопротивление расслоению и удару. Однако оно же снижает другие механические свойства за счет повреждения или искажения горизонтальных волокон. Наиболее перспективными для использования в несущих конструкциях являются тканые объемно-армированные композиционные материалы за счет наименьшего разрушения волокон.

Ключевые слова: композиционные материалы, тканые, вязаные, плетеные, сквозное армирование, объемно-армированные материалы, механические характеристики

Для цитирования: Славин А.В., Силкин А.Н., Гриневич Д.В., Яковлев Н.О. Композиционные материалы с объемно-армированной структурой (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-113-122.

Scientific article

COMPOSITE MATERIALS WITH A 3D-REINFORCED STRUCTURE (review)

A.V. Slavin¹, A.N. Silkin², D.V. Grinevich¹, N.O. Yakovlev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

²JSC ORPE «Technologiya» named after A.G. Romashin, Obninsk, Russia; info@technologiya.ru

Abstract. Considers composite materials with a 3D-reinforced structure. A review of the main options for materials according to the manufacturing method was carried out: woven, knitted, braided and with through reinforcement, as well as woven with a multiaxial fabric and woven with a distance. 3D-reinforcement allows you to increase the shear strength, resistance to delamination and impact. However, it also reduces other mechanical properties by damaging or distorting the horizontal fibers. The most promising for use in load-bearing structures are 3D-woven composite materials due to the least destruction of fibers.

Keywords: composite materials, woven, knitted, braided, through reinforcement, bulk reinforced materials, mechanical characteristics

For citation: Slavin A.V., Silkin A.N., Grinevich D.V., Yakovlev N.O. Composite materials with a 3D-reinforced structure (review). Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-113-122.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), армированные волокном, обладают хорошими показателями удельной прочности и жесткости, а также коррозионной стойкости и сопротивлением усталости [1–4]. Разработанные технологии переработки ПКМ (автоклавное и печное формование, инфузия и др.), различные варианты используемых связующих (эпоксидные, термопластичные полимерные матрицы и др.) обеспечивают внедрение данных материалов в различные отрасли народного хозяйства и промышленности, включая авиа-, автомобиле- и судостроение, а также энергетику, машиностроение, транспорт и многие другие. В то же время недостатком однонаправленных композиционных материалов являются низкие значения механических характеристик в направлениях, отличающихся от продольного [5, 6]. Устранить этот недостаток возможно использованием в конструкциях разнонаправленной слоистой укладки (большее количество направлений укладки волокон позволяет приближаться структуре материала к изотропной) или созданием тканых материалов [7]. При этом такие композиционные материалы чувствительны к межслойному разрушению, ударным нагрузкам и имеют низкое сопротивление сдвиговым деформациям.

Наиболее чувствительными характеристиками традиционных слоистых ПКМ являются те, которые характеризуют работоспособность полимерной матрицы в композите – это, прежде всего, характеристики при сдвиге, сжатии, ударе (включая сжатие после удара), трещиностойкости и некоторые другие. Эти характеристики во многом являются критическими (определяющими) для работоспособности изделий и сложных технических систем, изготовленных из ПКМ, поскольку в условиях сложнонапряженного состояния, определяемого условиями эксплуатации (внешнего воздействия), зачастую невозможно конструктивными решениями исключить такое нагружение, при котором нагрузку воспринимает (а не перераспределяет между волокнами армирующего наполнителя) именно полимерная матрица.

Существуют различные методы повышения межслойной прочности материалов – например, упрочнение матрицы, гибридизация и др. Однако одним из наиболее перспективных способов повышения этих характеристик является использование в качестве армирующего наполнителя объемно-армированных преформ, которые имеют дополнительно вертикальные связи между слоями.

Среди ограничений при использовании объемно-армированных композиционных материалов можно выделить их высокую стоимость и сложность в изготовлении, что можно компенсировать меньшими затратами на сборку деталей.

В зарубежной авиационной технике можно выделить следующие примеры практического применения объемно-армированных композиционных материалов: панели воздухопроводов; узлы крыльев; лопасти вентиляторов; места соединений в капсуле космического корабля, выполненной из композита; задний гермошпангоут в самолете Airbus A380 (метод многонаправленной вязки, размер детали 5,5×6,2 м); головные обтекатели и пр. Область применения трехмерно-армированных композиционных материалов постоянно расширяется [8, 9].

Объемно-армированные композиционные материалы по методу изготовления в основном можно разделить на тканые, плетеные, вязаные, прошитые и со сквозным армированием.

Тканые объемно-армированные композиционные материалы

Ткачество широко применяется в производстве однослойных тканей. Данная технология модифицирована для получения трехмерных тканых материалов, которые содержат сквозные волокна (жгуты), связывающие между собой слои. В плоскости слоя происходит переплетение двух наборов нитей: основы и утка. Последовательность

переплетения нитей основы и утка, а следовательно, и рисунок, который создается на ткани, влияет на ее свойства, механические характеристики, долговечность и объемную долю волокон. При изготовлении трехмерно-армированных тканых композиционных материалов применяют различное количество волокон в трех взаимно перпендикулярных направлениях – в плоскости листа (x , y) и по толщине (z). Это позволяет «адаптировать» свойства материала для применения в конкретной детали или конструкции.

Примеры вариантов структуры объемно-армированной многослойной ткани приведены на рис. 1.

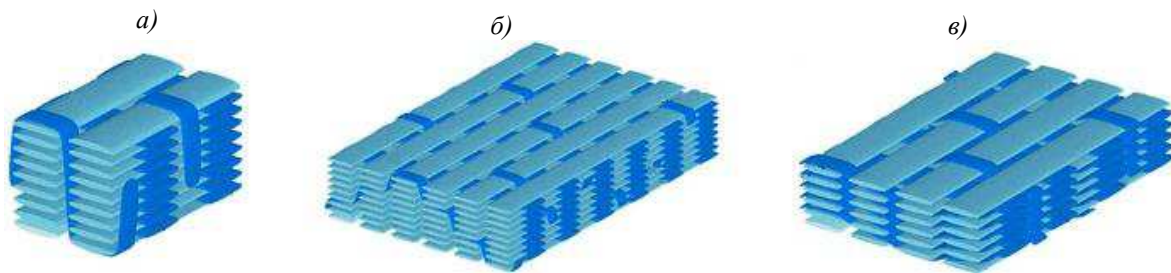


Рис. 1. Примеры объемно-армированной тканой структуры с разными видами прошивки:
а – ортогональной; б – сквозной под углом; в – послойной [7]

При ортогональном шитье волокна направления z протягиваются через нити основы и утка, пересекая слои под углом 90 градусов. Если нити чередуются равномерно в каждом из трех направлений, то обеспечиваются квазиизотропные свойства. В случае когда требуется анизотропия – можно варьировать число нитей по направлениям. Ортогональное шитье может выполняться по всей толщине многослойной преформы, в которой связующая нить удерживает все слои вместе, или же обеспечивать послойную связь – связующая нить перемещается из слоя в соседний слой и возвращается обратно, набор переплетенных основ удерживает все слои преформы вместе. Шитье под углом подразумевает, что связующие нити проходят через всю толщину (или несколько слоев) под некоторым углом. Связующая нить может иметь одно и то же количество волокон (как и нити основы и утка) или быть более тонкой, если этого достаточно для связи слоев. В одинаковых условиях объемно-армированные тканые структуры со схемой переплетения под углом обладают лучшей драпируемостью и способностью к искривлению, тогда как ортогональное шитье обеспечивает большую объемную долю волокна (особенно в направлении толщины) и большую прочность.

Объемно-армированные тканые композиционные материалы могут создаваться не только в виде плоских деталей. В случае запрограммированной последовательности подъема нитей основы можно соткать ткань с разрезами. Далее при раскрытии данных вырезов можно получить сложную трехмерную конструкцию – пример цельнотканой балки двутаврового сечения демонстрируется в работе [10].

Приведенные на рис. 1 схемы демонстрируют идеализированные структуры, зачастую на практике конечный результат может сильно отличаться от них [11]. Это вызвано разным натяжением нитей и трением между ними, а также влиянием начальных условий состояния волокон (их размер, закрутка, расстояние между волокнами, количество слоев ткани и т. д.). Все это может повлиять на конечную структуру материала и, следовательно, на его свойства. Большинство ткацких установок для производства многослойных тканей (как и традиционных) способны производить ткани только с волокнами, расположенными в плоскости полотна под углами 0 и 90 градусов (хотя связующие межслойные волокна при этом могут быть ориентированы под произвольным углом). Это ограничивает использование данных материалов, поскольку их свойства

при сдвиге и кручении могут быть относительно низкими. Для решения данной проблемы разработаны *многоосные* тканые материалы [12–14]. Для их производства требуется узкоспециализированное оборудование, которое позволяет изготавливать преформы с нитями в плоскости полотна не под углом 90 градусов. На рис. 2 приведен пример многоосного тканого материала – трехосного и четырехосного. Однако объемная доля волокон для многоосной ткани может быть меньше, чем у традиционной. Данная технология активно развивается.

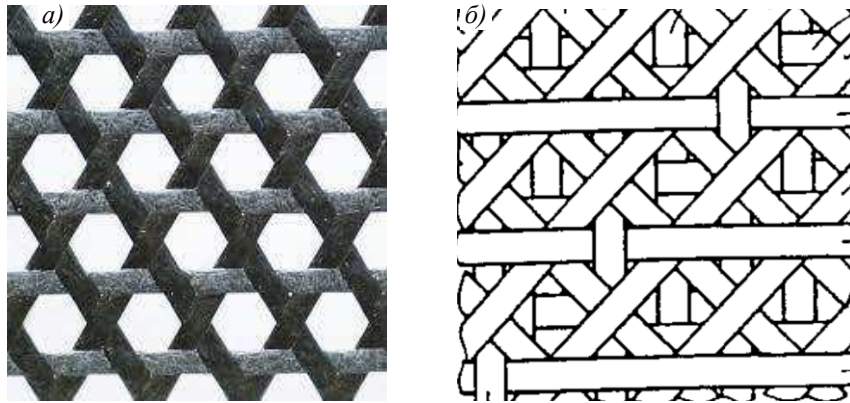


Рис. 2. Трехосное тканое полотно (а) и схема четырехосного переплетения (б) [9]

Другим специфическим вариантом объемно-армированного тканого материала будет тканый материал с просветом (*distance Fabrics*) [7]. В этом многослойном тканом материале два набора нитей основы разнесены на расстояние. Получается два полотна, которые связаны нитями, переходящими из слоя в слой и обеспечивающими прочную связь между двумя лицевыми поверхностями (рис. 3). Данный материал подходит для производства устойчивых к отслаиванию и расслаиванию многослойных конструкций (сэндвич-панелей).

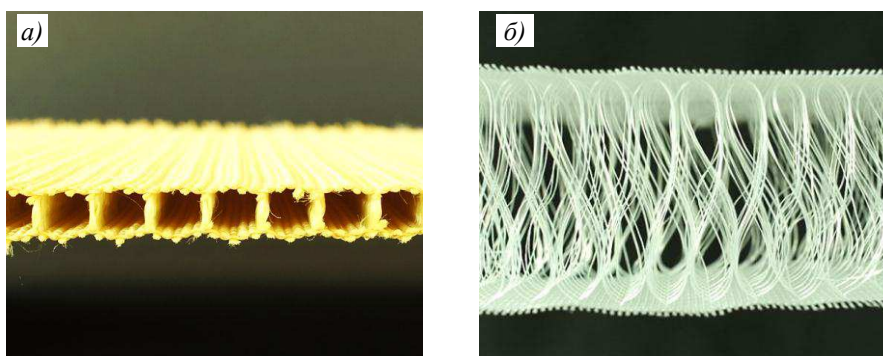


Рис. 3. Тканый материал с просветом из арамидного волокна (а) и стекловолокно (б) [15]

Плетеные объемно-армированные композиционные материалы

Плетеные из угле- или стекловолокон материалы широко применяются в машиностроении. Процесс объемного плетения значительно отличается от двумерного, требуются более сложные установки. Объемно-армированный плетеный материал обладает рядом важных преимуществ по сравнению со многими типами двумерных композиционных материалов. Это высокий уровень конформности, драпируемости, прочности при кручении и конструкционной целостности. Кроме того, процессы объемного

плетения позволяют формировать заготовки сложной формы с переменным поперечным сечением – например, конической формы, а также с отверстиями, изгибами и разветвлениями [16]. На рис. 4 приведены примеры объемно-армированной плетеной структуры – отдельный элементарный объем (рис. 4, а) и пример сложной формы (рис. 4, б).

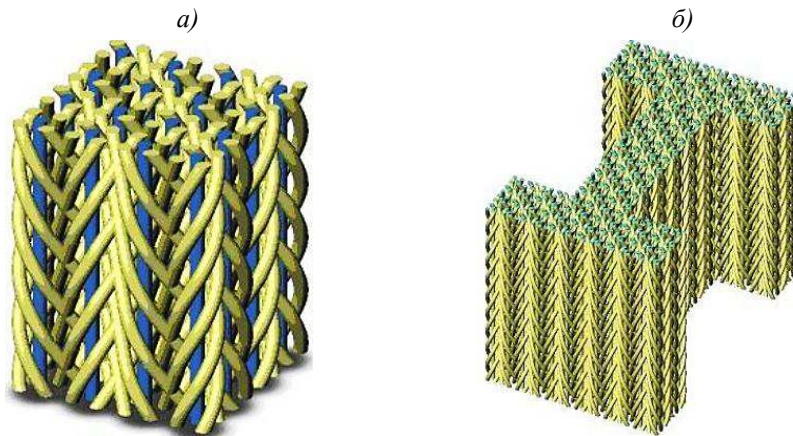


Рис. 4. Примеры объемно-армированной плетеной структуры:
а – элементарный объем; б – плетеная заготовка в форме двутавра [17]

Вязаные объемно-армированные композиционные материалы

Технология вязки композиционных материалов имеет наименьшее распространение в машиностроении из приведенных методов из-за своей специфики: петли значительно искажают форму волокон, снижая общую несущую способность материала. Но объемно-армированный вязаный материал обладает рядом важных преимуществ, в частности очень высокой драпируемостью (что связано со способностью вязаных слоев сдвигаться на некоторую величину относительно друг друга за счет формы петель) и высокой гибкостью, что отлично подходит для изготовления несущих деталей сложной формы. Слои вязаного полотна можно растягивать так, чтобы они покрывали необходимую поверхность полностью, при этом нет необходимости разрезать и перекрывать участки при существенном искажении формы. Это позволяет уменьшить расход материала и снизить затраты на изготовление деталей сложной формы [9, 18]. Вязаная структура данных материалов также способствует их превосходной стойкости к ударным повреждениям [19]. На рис. 5 приведен пример изготовления элемента из объемно-армированного вязаного композиционного материала.

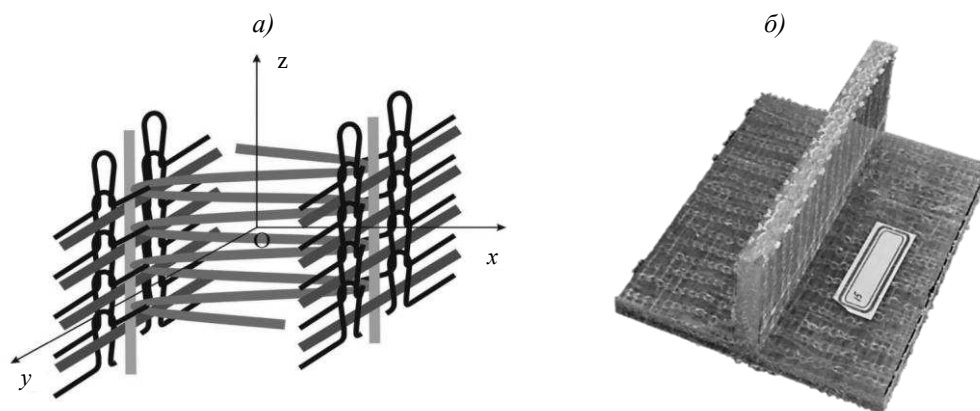


Рис. 5. Пример объемно-армированного вязаного композиционного материала:
а – схема вязки; б – изготовленный Т-образный образец [18]

Прошитые объемно-армированные композиционные материалы

Прошивка слоев по всей толщине высокопрочной нитью является простым и недорогим методом получения объемно-армированных композиционных материалов. Прошивка в основном выполняется угле-, стекловолокном или кевларовой нитью через все слои исходного материала с помощью специальной швейной машины промышленного класса (рис. 6, *а*). На рис. 6, *б* изображена поверхность прошитого материала. Меняя схему прошивки (расстояние, наклон и др.) и рисунок стежков (на поверхности), можно получить различную объемную долю армирования и различное распределение свойств.

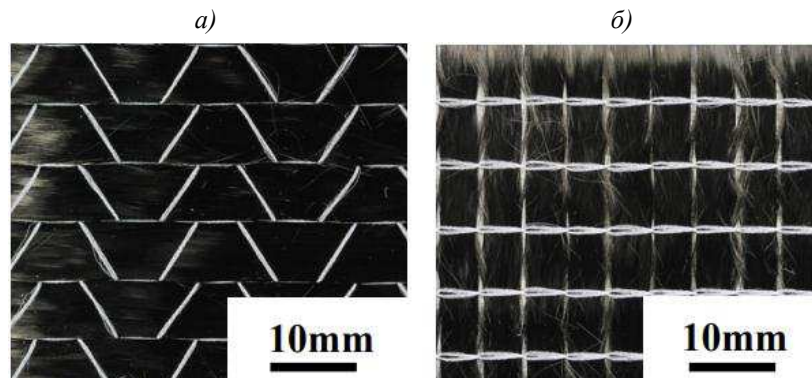


Рис. 6. Пример прошитого объемно-армированного композиционного материала:
а – лицевая сторона; *б* – тыльная сторона [19]

Арамидные волокна наиболее часто применяются для сшивания композиционных материалов, поскольку их относительно просто можно использовать в швейных машинах и они более устойчивы к грубому обращению при прошивке в сравнении со стекло- и углеволокном. Однако в процессе эксплуатации их применение может вызывать трудности из-за их влагонасыщения, а также плохой адгезии со многими стандартными полимерными смолами, что вынуждает аккуратней применять конструкции из них, принимая во внимание, что при определенных внешних условиях механические характеристики материала конструкции могут быть снижены. У стекло- и углеволокон нет подобных проблем с влагопоглощением и адгезией, но их значительно сложнее использовать в швейных машинах. Это связано с присущей им хрупкостью, которая может привести к обрыву волокон при формировании стежковых узлов и истиранию волокон при их прохождении через швейную машину.

Один из самых амбициозных проектов по созданию объемно-армированных композиционных материалов выполнен NASA совместно с компанией Boeing. В рамках этого проекта разработана прошивающая машина длиной 28 м для производства из композитов компонентов крыла самолета с повышенной стойкостью к ударам [20]. Однако создание подобных прошивающих машин слишком затратно для большинства производителей композиционных материалов, поэтому в последнее время исследователи сосредоточились на разработке роботизированных подвижных швейных головок с компьютерным управлением, которые способны работать на сложной криволинейной поверхности. Доля армирования по толщине в прошитых композиционных материалах обычно составляет от 1 до 5 %, что соответствует аналогичной доле армирования в объемно-армированных тканых, плетеных или вязаных композиционных материалах. Прошивка также может быть использована для создания сложных трехмерных конструкций путем сшивания нескольких отдельных компонентов вместе. Исчезает

необходимость в механических крепежных элементах, таких как заклепки, винты и болты, снижается масса изделия и зачастую стоимость изготовления конструкции. При необходимости швы можно наносить локально, только в тех местах, которые надо усилить – например, вдоль края детали, вокруг отверстий, вырезов или в стыках.

Объемно-армированные композиционные материалы со сквозным армированием (композиционные материалы с арматурой)

Армирование в этом случае производится тонкими стержнями арматуры из металла или из волокон [21, 22] на неотвержденных препрегах (рис. 7). При этом локальное усиление соединений устраняет необходимость в крепежных элементах или заклепках и обеспечивает более равномерное распределение нагрузки по площади соединения.

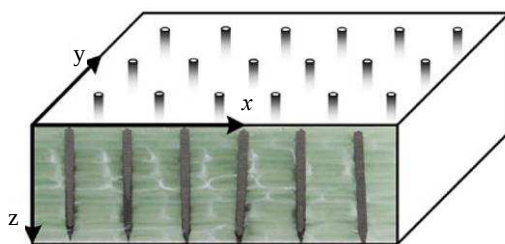


Рис. 7. Схема композиционного материала с арматурой [21]

Данное армирование применяется иногда не только для увеличения ударостойкости композиционных материалов, но и для повышения сдвиговых характеристик за счет жесткой арматуры – например, в сэндвич-панелях с пеноматериалами [23].

Однако в работах [24, 25] на материалах марок T300/BMI и T650/BMI показано, что значения прочности и усталостной долговечности материала уменьшались с увеличением объемной доли и размера стержней арматуры. При установке стержней арматуры волокна материала могут расщепляться и повреждаться, в худшем случае волокна разрываются полностью, а концентрация таких дефектов существенно снижает прочность всего слоя, что можно частично исправить за счет уменьшения диаметра применяемой арматуры.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Заключения

Приведен обзор основных композиционных материалов с объемно-армированной структурой: тканых, плетеных, вязаных, прошитых и со сквозным армированием. Главное преимущество данных материалов – решение с их помощью основных проблем композиционных материалов, а именно: чувствительности к межслойному разрушению, ударным нагрузкам и низкого сопротивления сдвиговым деформациям. В обзоре также показаны проблемы материалов с объемно-армированной структурой – уменьшение других механических характеристик (особенно для материалов с существенным искажением волокон – вязаных и плетеных). К таким характеристикам можно отнести, например, прочность и модуль упругости при растяжении и сжатии. Тканые и прошитые объемно-армированные композиционные материалы являются перспективными для использования в силовых конструкциях. Однако следует уделить особое внимание изучению их свойств.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
2. Каблов Е.Н., Сагомонова В.А., Сорокин А.Е., Целикин В.В., Гуляев А.И. Исследование структуры и свойств полимерного композиционного материала с интегрированным вибропоглощающим слоем // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 3. С. 2–9.
3. 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 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.07.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
6. Гриневич Д.В., Яковлев Н.О., Славин А.В. Критерии разрушения полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
7. Saleh M.N., Soutis C. Recent advancements in mechanical characterisation of 3D woven composites // Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes. 2017. No. 3. P. 1–17. DOI: 10.1186/s40759-017-0027-z.
8. Белинис П.Г., Донецкий К.И., Лукьяненко Ю.В., Рогожников В.Н., Майер Ю., Быстрикова Д.В. Объемно-армирующие цельнотканые преформы для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
9. Tong L., Mouritz A.P., Bannister M.K. 3D Fibre Reinforced Polymer Composites. Elsevier Science, 2002. 254 p.
10. Muller J., Zulliger A., Dorn M. Economic production of composite beams with 3D fabric tapes // Textile Month. 1994. Sept. P. 9–13.
11. Mouritz A.P., Bannister M.K., Falzon P.J., Leong K.H. Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 1999. Vol. 30. Is. 12. P. 1445–1461. DOI: 10.1016/S1359-835X(99)00034-2.
12. Labanieh A.R., Legrand X., Koncar V., Soulat D. Development in the multiaxis 3D weaving technology // Textile Research Journal. 2015. No. 86. P. 1–16. DOI: 10.1177/0040517515612365.
13. Curiskis J.I., Durie A., Nicolaidis A., Herszberg I. Developments in multiaxial weaving for advanced composite materials // Proceedings of ICCM–11 (Gold Coast, Australia, July 14–18, 1997). 1997. Vol. 5. P. 86–96.
14. Labanieh A.R., Legrand X., Koncar V., Soulat D. Novel optimization method to estimate the geometrical properties of a multiaxial 3D woven preform // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2013. No. 32. P. 3–16. DOI: 10.1177/0731684412472746.
15. 3D Weaving. URL: <https://www.3dweaving.com/en/products/distance-fabrics/constant-height> (дата обращения: 05.07.2022).
16. Li X., He X., Liang J. et al. Research Status of 3D Braiding Technology // Applied Composite Materials. 2022. No. 29. P. 147–157. DOI: 10.1007/s10443-021-09963-2.
17. Khayale J. Development of 3D Braiding Concept for Multi-Axial Textile Preforms: PhD Thesis. Textile Composite Group School of Materials. 2015. 188 p. URL: https://www.researchgate.net/publication/354561676_Research_Status_of_3D_Braiding_Technology (дата обращения: 05.07.2022).
18. Zhang M., Sun B., Hu H., Gu B. Dynamic Behavior of 3D Biaxial Spacer Weft-Knitted Composite T-Beam Under Transverse Impact // Mechanics of Advanced Materials and Structures. 2009. No. 16 (5). P. 356–370. DOI: 10.1080/15376490802710761.

19. Tanaka K., Ushiyama R., Katayama T. et al. Formability evaluation of carbon fiber NCF by a non-contact 3D strain measurement system and the effects of blank folder force on its formability // High Performance and Optimum Design of Structures and Materials. 2014. Vol. 137. P. 317–326.
20. Beckworth S.W., Hyland C.R. Resin transfer moulding: a decade of technology advances // Society for the Advancement of Material and Process Engineering Journal. 1998. No. 34. P. 7–19.
21. Schornstein B., Staschko R., Fuchs N., Glück N. Manufacturing Principles for Z-Pin Reinforced FRP Composite Laminates in the Case of Bolted Joints // Lightweight Design Worldwide. 2017. No. 10 (3). P. 28–33. DOI: 10.1007/s41777-017-0025-1.
22. Klopp K., Moll K.-U., Wulforth B. Stitching process with one-sided approach of the textile for the production of reinforcing textiles for composites and other technical textiles // The 5th International Conference on Textile Composites (Leuven, Belgium, September 18–20, 2000). 2000. P. 67–70.
23. Mouritz A.P. Review of z-pinned composite laminates // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007. No. 38. P. 2383–2397.
24. Chang P., Mouritz A.P., Cox B.N. Properties and failure mechanisms of z-pinned laminates in monotonic and cyclic tension // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2006. No. 37 (10). P. 1501–1513. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.11.013.
25. Chang P., Mouritz A.P., Cox B.N. Flexural properties of z-pinned laminates // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007. No. 38 (2). P. 244–251. DOI: 10.1016/j.compositesa.2006.05.004.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 24.
2. Kablov E.N., Sagomonova V.A., Sorokin A.E., Tselikin V.V., Gulyaev A.I. Study of the structure and properties of a polymer composite material with an integrated vibration-absorbing layer. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2020, no. 3, pp. 2–9.
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. Aviation materials and technologies, 2022, no. 1 (66), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 7, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
6. Grinevich D.V., Yakovlev N.O., Slavin A.V. The criteria of the failure of polymer matrix composites (review). Trudy VIAM, 2019, no. 7 (79), paper no. 11. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: July 5, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
7. Saleh M.N., Soutis C. Recent advancements in mechanical characterisation of 3D woven composites. Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes, 2017, no. 3, pp. 1–17. DOI: 10.1186/s40759-017-0027-z.
8. Belinis P.G., Donetskii K.I., Lukyanenko Yu.V., Rogozhnikov V.N., Mayer Yu., Bystrikova D.V. Volume reinforcing solid-woven preforms for manufacturing of polymer composite materials (review). Aviacionnye materialy i tehnologii, 2019, no. 4 (57), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
9. Tong L., Mouritz A.P., Bannister M.K. 3D Fibre Reinforced Polymer Composites. Elsevier Science, 2002. 254 p.
10. Muller J., Zulliger A., Dorn M. Economic production of composite beams with 3D fabric tapes. Textile Month, 1994, September, pp. 9–13.
11. Mouritz A.P., Bannister M.K., Falzon P.J., Leong K.H. Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites. Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, vol. 30, is. 12, pp. 1445–1461. DOI: 10.1016/S1359-835X(99)00034-2.
12. Labanieh A.R., Legrand X., Koncar V., Soulat D. Development in the multiaxis 3D weaving technology. Textile Research Journal, 2015, no. 86, pp. 1–16. DOI: 10.1177/0040517515612365.

13. Curiskis J.I., Durie A., Nicolaidis A., Herszberg I. Developments in multiaxial weaving for advanced composite materials. Proceedings of ICCM–11, 1997, vol. 5, pp. 86–96.
14. Labanieh A.R., Legrand X., Koncar V., Soulat D. Novel optimization method to estimate the geometrical properties of a multiaxial 3D woven preform. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013, no. 32, pp. 3–16. DOI: 10.1177/0731684412472746.
15. 3D Weaving. Available at: <https://www.3dweaving.com/en/products/distance-fabrics/constant-height> (accessed: July 05, 2022).
16. Li X., He X., Liang J. et al. Research Status of 3D Braiding Technology. Applied Composite Materials, 2022, no. 29, pp. 147–157. DOI: 10.1007/s10443-021-09963-2.
17. Khayale J. Development of 3D Braiding Concept for Multi-Axial Textile Preforms: PhD Thesis. Textile Composite Group School of Materials. 2015. 188 p. Available at: https://www.researchgate.net/publication/354561676_Research_Status_of_3D_Braiding_Technology (accessed: July 05, 2022).
18. Zhang M., Sun B., Hu H., Gu B. Dynamic Behavior of 3D Biaxial Spacer Weft-Knitted Composite T-Beam Under Transverse Impact. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2009, no. 16 (5), pp. 356–370. DOI: 10.1080/15376490802710761.
19. Tanaka K., Ushiyama R., Katayama T. et al. Formability evaluation of carbon fiber NCF by a non-contact 3D strain measurement system and the effects of blank folder force on its formability. High Performance and Optimum Design of Structures and Materials, 2014, vol. 137, pp. 317–326.
20. Beckworth S.W., Hyland C.R. Resin transfer moulding: a decade of technology advances. Society for the Advancement of Material and Process Engineering Journal, 1998, no. 34, pp. 7–19.
21. Schornstein B., Staschko R., Fuchs N., Glück N. Manufacturing Principles for Z-Pin Reinforced FRP Composite Laminates in the Case of Bolted Joints. Lightweight Design Worldwide, 2017, no. 10 (3), pp. 28–33. DOI: 10.1007/s41777-017-0025-1.
22. Klopp K., Moll K.-U., Wulfhorst B. Stitching process with one-sided approach of the textile for the production of reinforcing textiles for composites and other technical textiles. The 5th International Conference on Textile Composites, 2000, pp. 67–70.
23. Mouritz A.P. Review of z-pinned composite laminates. Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, no. 38, pp. 2383–2397.
24. Chang P., Mouritz A.P., Cox B.N. Properties and failure mechanisms of z-pinned laminates in monotonic and cyclic tension. Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, no. 37 (10), pp. 1501–1513. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.11.013.
25. Chang P., Mouritz A.P., Cox B.N. Flexural properties of z-pinned laminates. Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, no. 38 (2), pp. 244–251. DOI: 10.1016/j.compositesa.2006.05.004.

Информация об авторах

Славин Андрей Вячеславович, начальник Научно-исследовательского отделения, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Силкин Андрей Николаевич, генеральный директор, АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», info@technologiya.ru

Гриневиц Дмитрий Владимирович, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Яковлев Николай Олегович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Andrey V. Slavin, Head of Scientific-Research Bureau, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey N. Silkin, Director General, JSC ORPE «Technologiya» named after A.G. Romashin», info@technologiya.ru

Dmitry V. Grinevich, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikolay O. Yakovlev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 25.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 27.07.2022.

The article was submitted 25.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 27.07.2022.

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-123-131

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН (обзор)А.С. Колобков¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. В настоящее время интерес к углеродным волокнам и полимерным композиционным материалам на их основе, являющимся перспективными материалами, достаточно высокий. В статье рассматривается появление технологии получения углеродных волокон и ее развитие. Описаны технологии получения прекурсора из полиакрилонитрила, из которого производят углеродные волокна. Показаны основные направления их усовершенствования, а также возможные пути развития получения волокон на основе углерода и их основные производители.

Ключевые слова: углерод, углеродное волокно, полиакрилонитрил, формование волокна, прочность, развитие технологий, углеродные нанотрубки, электроформование

Для цитирования: Колобков А.С. Развитие технологий получения углеродных волокон (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-123-131.

Scientific article

GROWTH OF CARBON FIBER PRODUCTION TECHNOLOGIES (review)A.S. Kolobkov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Currently, interest in carbon fibers and polymer composite materials based on them, which are promising materials, is quite high. The article discusses the emergence of carbon fiber technology and its development. Technologies for obtaining a precursor from polyacrylonitrile, from which carbon fibers are produced, are described. The main directions of their improvement are shown, as well as possible ways of developing carbon-based fibers and their main manufacturers.

Keywords: carbon, carbon fiber, polyacrylonitrile, fiber molding, strength, technology development, carbon nanotubes, electroforming

For citation: Kolobkov A.S. Growth of carbon fiber production technologies (review). Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-123-131.

Введение

Углеродные волокна благодаря их уникальным механическим свойствам широко используют в композиционных материалах, где фактор экономии массы изделия является ключевым, – например, в аэрокосмической и спортивной отраслях, а также в области ветроэнергетики [1–3]. Для дальнейшего увеличения спроса на углеродные волокна в других отраслях промышленности необходимо снижение их себестоимости.

В настоящее время углеродные волокна преимущественно производят из волокон-прекурсоров из полиакрилонитрила (ПАН), в то время как для некоторых высокомодульных

волокон используют пеки. Это связано с тем, что на основе данных волокон можно получать углепластики конструкционного назначения [4–7].

Себестоимость углеродных волокон на основе полиакрилонитрила по меньшей мере на 50 % определяется стоимостью производства ПАН-прекурсора. За последнее десятилетие проведено большое количество исследований и разработок по поиску более дешевых и устойчивых прекурсоров, таких как лигнин и даже полиэтилен. Однако до сих пор не достигнуто значительных коммерческих успехов в этом вопросе, что сильно контрастирует с многочисленными заявлениями в научно-технической литературе о так называемых прорывных технологиях.

В настоящее время все больше появляется исследований углеродных волокон и их использования в композиционных материалах. Огромное внимание в качестве армирующего элемента «следующего поколения» для композитов привлек еще один полностью углеродный аллотроп – углеродная нанотрубка (УНТ). Волокна и нити были изготовлены непосредственно из УНТ, которые также были добавлены в другие высокоэффективные волокна для повышения их свойств. Однако и в данном случае, несмотря на значительные исследовательские усилия и многочисленные публикации по этой тематике, полученные результаты представляли в лучшем случае интерес.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Углеродные волокна (краткая история)

Джозеф Свон был первым, кто изготовил в 1860 г. углеродное волокно путем нагревания хлопковых волокон в отсутствие воздуха для использования в первых лампах накаливания. За ним последовал Томас Эдисон, который в 1879 г. изготовил углеродные волокна из целлюлозы (хлопка и бамбука) для применения в первых лампочках, нагреваемых электричеством. Механические свойства полученных углеродных нитей из хлопка были плохими, хотя и пригодными для основного использования в то время – первых ламп накаливания. Когда в начале 1900-х гг. вольфрам стал предпочтительным материалом для нитей накаливания, углеродное волокно устарело и в течение следующих 50 лет ему уделяли мало внимания.

Интерес к углеродным волокнам возродила в 1950-х гг. компания Union Carbide (США). В 1958 г. физик Роджер Бэкон экспериментировал с оборудованием, похожим на первые дуговые уличные фонари, но работающим при гораздо более высоком давлении, и смог вырастить тонкие углеродные нити с исключительными механическими свойствами. В своей публикации 1960 г. ученый описал эти углеродные «усы» как свернутые листы графитовых слоев, непрерывно простирающихся по длине усов в несколько сантиметров и диаметром 1–5 мкм [8]. Показатели прочности и жесткости этих углеродных нитей поистине впечатляли: прочность достигала 20 ГПа, а соответствующий модуль упругости 700 ГПа. Данное открытие считалось настоящим прорывным изобретением, однако получение нитевидных углеродных волокнистых структур оказалось чрезвычайно дорогостоящим процессом. Такие волокна оценивались в несколько десятков миллионов долларов за 1 кг и были прерывистыми. Возможно, Р. Бэкон получил помимо углеродных усов еще и несколько более тонких нанотрубок, но либо он их не заметил, либо ему в то время просто не хватило инструментов для их обнаружения. Фактически еще в 1952 г. российские ученые Л.В. Радужкевич и В.М. Лукьянович уже сообщали о полых углеродных волокнах, которые теперь называются многостенными углеродными нанотрубками [9]. К сожалению, их статья, где демонстрировались первые изображения УНТ, была на русском языке и никто не обратил на нее никакого внимания.

В конце 1970-х гг. уже были показаны изображения того, что теперь называется углеродной нанотрубкой [10]. Однако электронные микроскопы в то время не отличались достаточной мощностью, чтобы выявить количество стенок, да и эта работа

не привлекла существенного внимания, поскольку в большинстве исследований внимание было сосредоточено на углеродных волокнах.

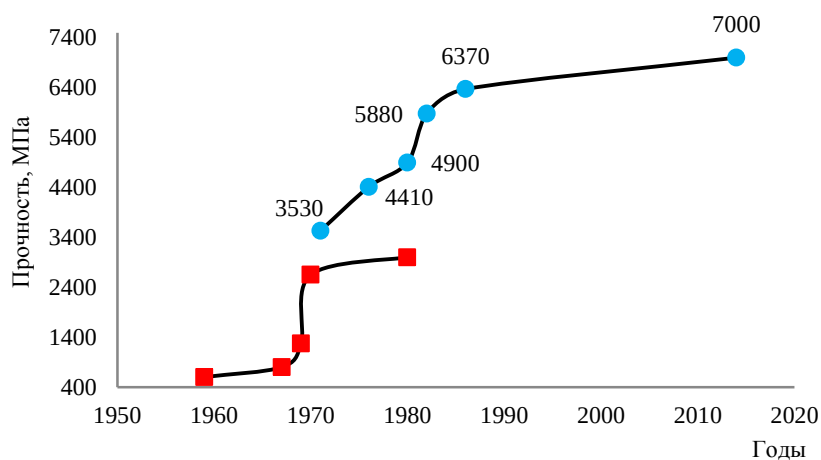
В 1959 г., через год после открытия Р. Бэконом углеродных усов, С. Форд и С. Мичелл разработали процесс получения углеродных волокон на основе термообработки вискозы при температуре до 3000 °С. В 1964 г. Р. Бэкон и В. Шаламон усовершенствовали этот процесс путем горячего растяжения и ориентации графитовых слоев, а в 1965 г. компания Union Carbide выпустила на рынок углеродное волокно марки Thornel 25 с модулем упругости, близким к 200 ГПа.

Военно-воздушные силы США в то время активно поддерживали исследования и разработки в области углеродных волокон и композитов для ракет и авиационных конструкций. И если в США акцент делали на углеродные волокна на основе целлюлозы (вискозы) в качестве прекурсора, то в Японии в 1961 г. стали использовать ПАН в качестве прекурсора углеродных волокон, а в 1964 г. начали опытное производство таких волокон. В компании Royal Aircraft Establishment (Великобритания) в 1963 г. также начали проводить исследования и разработки по волокну ПАН марки Orlon® производства компании Courtaulds. На основе этого прекурсора компания Rolls-Royce выпустила первое углеродное волокно марки Hyfil®, которое использовали для создания композитных лопаток турбины реактивного двигателя RB211.

Японцы вернули себе лидерство в производстве углеродных волокон на основе ПАН (в частности, компания Toray industries) и в 1970 г. подписали технологическое соглашение с компанией Union Carbide.

В 1970-х и 1980-х гг. в западном мире углеродные волокна представляли интерес для военной промышленности ввиду их небольшой массы по сравнению со стеклянными волокнами. Однако из-за падения железного занавеса в 1989 г. интерес к ним для военного и оборонного применения на Западе значительно снизился. Исследования и разработки в области углеродных волокон продолжались в Японии. С начала 1970-х гг. компания Toray разработала широкий ассортимент углеродных волокон на основе ПАН с различными механическими свойствами.

Следует отметить, что за последние 50 лет прочность углеродных волокон на основе ПАН-прекурсора увеличилась практически в 2,5 раза (см. рисунок). Так, приблизительно за 20 лет прочность углеродных волокон (T300–T800) повысилась в 1,6 раза, а за следующие 30 лет (T800–T1100) – в 1,2 раза. Таким образом, можно предположить, что данная технология достигла пика своего развития [11].



Развитие технологий получения углеродных волокон из ПАН-волокна (●) и гидратцеллюлозы (■)

Производители углеродных волокон

В свое время ведущими производителями углеродных волокон являлись многие известные компании, некоторые из них уже покинули данный сектор (такие как Asahi, BP, ICI, Courtaulds и BASF). В Европе углеродные волокна разработали в компании Courtaulds (Великобритания). Компания BASF (Германия) также была очень активна в 1980-х гг. и разработала новые способы получения волокон (формование из расплава), однако в конце холодной войны эти производители исчезли из данной области производства.

На 2022 г. общая мощность заводов – производителей углеродных волокон составляет ~160 тыс. тонн в год с ежегодными темпами роста за последние десятилетия ~5 %. По прогнозам, рынок углеродного волокна в мире вырастет более чем на 8 % – с 7 (2020 г.) до 8,9 млрд долл. к 2031 г. В основном широкое применение и развитие волокна получают в таких отраслях, как ветроэнергетика, аэрокосмическая и оборонная промышленность [12].

В Китае в настоящее время (2022 г.) производителями углеродного волокна являются следующие компании (производство в тоннах в год): HengShen (8), CNBC (6), Jilin-Jinggong (9), Zhongjian Technology (3), Sinopec Shanghai Petrochem (2), Weihai Guangwei (2,5), Bluestar (1,5).

Прекурсоры для углеродных волокон

Прекурсором для производства углеродных волокон в настоящее время является почти исключительно ПАН и его сополимеры. Полиакрилонитрил может быть получен с помощью процессов полимеризации в растворе, суспензии и/или эмульсии, и все они классифицируются как радикальные полимеризации.

Важными вопросами являются развитие кристалличности и результирующей морфологии во время формования ПАН-прекурсора из раствора и влияние (если таковое имеется) морфологии волокна при формовании на конечные свойства углеродного волокна. Стандартный способ получения ПАН-волокон – мокрое формование. В этом случае фильеру погружают в ванну для коагуляции, и начинается сложное взаимодействие, вызванное взаимной диффузией нерастворителя/растворителя в сформованные волокна. Произойдет разделение фаз «жидкость–жидкость» и «жидкость–твердое вещество», а именно кристаллизация. Как следствие коагуляции – сформованные волокна демонстрируют отчетливые эффекты оболочки и сердцевины с пустотами, а структура и морфология волокон в целом далеки от однородных.

Сухо-мокрое формование

В работе [13] рассмотрена разница между стандартным мокрым формованием с коагуляцией и формованием с воздушным зазором. В случае использования небольшого воздушного зазора поверхность углеродного волокна более гладкая. Следует отметить, что при сухо-мокроем формовании, в отличие от формования в растворе (геле), при осаждении нити преодолевают небольшой воздушный зазор, однако затем погружаются в ванну для коагуляции, и происходят процессы массообмена.

Расплавное формование

Для получения ПАН-волокон из раствора используют либо водные ионные среды, такие как растворы $ZnCl_2$ или $NaSCN$ в воде, либо полярные органические растворители, такие как ДМФА и DMSO. Формование из расплава имеет преимущество – не требуется использовать вредные для окружающей среды растворители, а скорость формования выше скорости при мокром и сухо-мокроем формовании и может

приближаться к скорости формования термопластов, таких как полипропилен или полиэтилентерефталат.

Основной особенностью ПАН является его термическая нестабильность при температуре плавления $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как сложная реакция внутри- и межмолекулярной циклизации начинается с температуры $222\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следовательно, переработка расплава гомополимера ПАН практически невозможна. Поэтому в течение нескольких десятилетий предпринимались усилия для того, чтобы сделать ПАН пригодным для переработки через расплав. Важно различать подходы с использованием внешнего пластификатора (смесь полимера с добавками) и внутренней пластификации (сополимеризация). В обоих случаях взаимодействие нитрильных ($-\text{CN}$)-групп нарушается и происходит плавление при температуре меньше температуры разложения.

Уже в 1970-х гг. компании Du Pont и American Cyanamid (США) разработали серию патентов, касающихся формования из расплава гомополимера и сополимеров ПАН с использованием всех видов пластифицирующих растворителей. Крупнейшие патенты на внутреннюю пластификацию принадлежат компании Standard Oil, в которых изначально описаны и заявлены все возможные классы сомономеров [14].

В 1980-х гг. компания BASF предприняла серьезные усилия по формованию из расплава ПАН и последующему формированию углеродного волокна. Так, смесь воды и ацетонитрила использовали в качестве пластификаторов при формовании из расплава. Таким образом можно было получить ПАН-прекурсор, который вполне пригоден для получения углеродных волокон с прочностью до 4 ГПа с соответствующими модулями в диапазоне 275–300 ГПа. Кроме того, заявлено о снижении производственных затрат до 30 %, по сравнению с формованием из раствора, и увеличении скорости линии в 4 раза.

В 1991 г. программа была прекращена в связи с окончанием холодной войны. Однако усилия, предпринятые командой BASF, не оказались напрасными – исследования в аналогичном направлении проводятся и в настоящее время. Параллельно специалисты Института прикладных исследований полимеров им. Фраунгофера (IAP, Германия) утверждают, что их технология ComCarbon® сделает возможным формование волокна из расплава при низких затратах [14].

Электроформование ПАН-прекурсора

Считается, что прочность при разрыве увеличивается с уменьшением диаметра волокна, и это явление хорошо известно в случае неорганических стеклянных волокон, где прочность определяется дефектами (теория Гриффита). Однако вопрос состоит в том, касается ли это ориентированных органических волокон.

В случае с ПАН и, в частности, с полученным из него углеродным волокном не выяснено, влияет ли диаметр волокна на прочность при растяжении. В случае со стеклянными волокнами прочность увеличивается потому, что во время горячей вытяжки устраняются поверхностные дефекты, которые являются инициаторами трещин, тогда как в случае с углеродными волокнами их внутренняя структура (морфология) неоднородна по сравнению с однородными аморфными стеклянными волокнами. Методом получения углеродных волокон со сверхмалыми диаметрами является электроформование – универсальный инструмент для производства полимерных волокон в диапазоне от нано- до микрометра [15].

Полученные методом электроформования углеродные волокна (с различными диаметрами) обладают модулем упругости, равным ~ 60 ГПа, и прочностью при разрыве от 0,3 до 0,9 ГПа. Более низкие механические свойства этих углеродных нановолокон, по сравнению с коммерческими углеродными волокнами, обусловлены главным

образом относительно плохой ориентацией макромолекул и нарушениями в структуре «ядро–оболочка» этих углеродных нановолокон [16].

Получение углеродных нановолокон на основе ПАН также показано в работе [17], где достигнуты значения модуля упругости от 40 до 60 ГПа и прочности при разрыве от 0,3 до 0,6 ГПа. Авторы работы сообщают об оптимизированных технологических условиях для получения прочных углеродных нановолокон на основе ПАН [18], а также о значениях модуля упругости до 200 ГПа и прочности при разрыве до 3,5 ГПа при карбонизации, что свидетельствует о приближении свойств данных волокон к механическим характеристикам базового углеродного волокна T300, но не превосходящих их. Однако в настоящее время электроформование все еще находится в академической сфере и его трудно масштабировать, хотя некоторые альтернативные разработки (например, роторно-струйное прядение) могут иметь несколько больший потенциал для масштабирования сверхтонких волокон [19].

Волокна на основе углеродных нанотрубок

Итак, в 1958 г. Роджер Бэкон [8] изготовил то, что он назвал графитовыми нитями, полученными в дуге постоянного тока (в компании Union Carbide), и сообщил об их уникальных свойствах: прочность достигала ~20 ГПа, а соответствующая жесткость 700 ГПа. В 1978 г. Моринобу Эндо в рамках своей докторской диссертации в Орлеанском университете (Франция) использовал метод выращивания графитовых нитей из пара [20] и мог производить их очень малого диаметра (~7 нм). Однако в то время эти нити не были признаны углеродными нанотрубками. После открытия фуллеренов в 1985 г. исследователи начали изучать различные аллотропы углерода.

Несколько групп исследователей стремились разработать макроскопические нити, изготовленные исключительно из УНТ, в качестве прямой замены нитей из углеродного волокна путем прядения выровненных массивов нанотрубок [21]. Свойства этих нитей часто были в лучшем случае невысокими. Один из более ранних примеров формирования таких нитей – это метод Рэя Баумана и его коллег с использованием процесса, который включал одновременно вытягивание и скручивание из «леса нанотрубок» [22]. Однослойные нити имели очень низкую прочность при разрыве (~250 МПа), в то время как двухслойные нити достигали прочности ~400 МПа. После инфильтрации поливинилового спирта прочность материала достигла 800 МПа. Модуль упругости составлял самое большее 25 ГПа, и, следовательно, уровень свойств этих нитей был значительно меньше, чем у базовых углеродных волокон.

Причины таких низких значений довольно очевидны и являются фундаментальной проблемой для всех скрученных нитей из УНТ. Нанотрубки в этих скрученных нитях ориентированы под углом спирали к оси нити, в то время как предельная прочность определяется кручением и трением между трубками, а не их внутренней прочностью. Это означает, что свойства определяются механикой нити, а не внутренними характеристиками УНТ.

Масштабирование (от лабораторного до промышленного) является еще одной проблемой в непрерывном производстве УНТ-волокон, лент и пленок. Значительные усилия предприняты компанией Nanocomp Technologies Inc. (Мерримак, Нью-Йорк, США), которая утверждает, что производит самые длинные УНТ длиной 1–10 мм, но диаметром всего 3–5 нм, что дает соотношение сторон >106.

Согласно данным компании Nanocomp, их волокна марки Miralon® обладают прочностью при разрыве, значение которой приближается к уровню прочности арамидных волокон, а благодаря меньшей плотности такие волокна могут конкурировать по сопротивлению усталости с углеродными волокнами. Очень важной характеристикой этих

непрерывных УНТ-волокон является их высокая прочность «на узлы», поскольку они являются гибкими в отличие от хрупких углеродных волокон. Углеродное волокно теряет >90 % своей прочности при завязывании, в то время как волокна марки Miralon® сохраняют ее благодаря тому, что состоят из миллионов гибких и запутанных УНТ длиной 1 мм. В компании Nanocomp возлагали большие надежды на такие волокна – предполагалось множество их будущих применений. К сожалению, в 2018 г. компанию Nanocomp приобрела компания Huntsman, на веб-сайте которой нити Miralon® выглядят уже менее впечатляющими, чем первоначально предполагалось.

Заключения

Технологии производства углеродных волокон достигли высокого уровня, а предложение лидера рынка – компании Toray – существенно не изменилось с середины 1980-х гг. Тем не менее в последнее время наблюдается большое количество исследований в области снижения затрат при производстве углеродных волокон и создания более дешевых волокон-прекурсоров на основе лигнина или полиэтилена. В то же время существует повышенный интерес к разработкам в области углеродных наноматериалов и волокон на основе УНТ.

Следует отметить, что перспективы применения волокон на основе углеродных нанотрубок в настоящее время не выглядят многообещающими, поскольку только малая часть разработок материализовалась в реальные коммерческие продукты. Возможно, дальнейшее развитие технологий позволит использовать данные материалы на уровне существующих углеродных волокон.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. № 3. С. 97–105.
4. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.06.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
5. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.06.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-105-116.
7. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 379–387. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.
8. Bacon R. Growth, structure, and properties of graphite whiskers // Journal of Apply Physics. 1960. P. 283–290.
9. Радужкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // Журнал физической химии. 1952. Т. 26. № 1. С. 88–95.

10. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // *Journal of crystal growth*. 1976. Vol. 1. No. 32 (3). P. 335.
11. Колобков А.С. S-образная кривая развития технологии производства углеродных волокон. *Композитный мир*. 2018. № 3 (78). С. 24–25.
12. Гладунова И.О., Лысенко А.А. Рынок полимерных композиционных материалов. Тенденции и перспективы // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна*. Сер. 1: Естественные и технические науки. 2021. № 2. С. 96–100.
13. Wang Y., Tong Y., Zhang B. et al. Formation of surface morphology in polyacrylonitrile (PAN) fibers during wet-spinning // *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*. 2018. No. 13. P. 52–55.
14. Udakhe J. Melt Processing of Polyacrylonitrile (PAN) Polymers // *Journal of the Textile Association*. 2011. No. 71. P. 233–241.
15. Reneker D.H., Yarin A.L. Electrospinning jets and polymer nanofibers // *Polymer*. 2008. No. 13. P. 425.
16. Zussman E., Chen X., Ding W. et al. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers // *Carbon*. 2005. No. 43. P. 2175–2185.
17. Zhou Z., Lai C., Zhang L. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties // *Polymer*. 2009. No. 50. P. 2999–3006.
18. Arshad S.N., Naraghi M., Chasiotis I. Strong carbon nanofibers from electrospun Polyacrylonitrile // *Carbon*. 2011. Vol. 1. No. 49 (5). P. 1710–1719.
19. Rogalski J.J., Bastiaansen C.W., Peijs T. Rotary jet spinning review – a potential high yield future for polymer nanofibers // *Nanocomposites*. 2017. Vol. 2. No. 3 (4). P. 97–121.
20. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // *Journal of crystal growth*. 1976. Vol. 1. No. 32 (3). P. 335.
21. Hayashi Y., Chiba Y., Inoue H. et al. A review of dry spun carbon nanotube yarns and their potential applications in energy and mechanical devices // *Journal of Fiber Science and Technology*, 2020. No. 76 (2). P. 72–78.
22. Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology // *Science*. 2004. No. 306 (5700). P. 1358–1361.

References

1. Kablov E.N., Valueva M.I., I.V. Zelenina, Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 1, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
2. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
3. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFFI*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
4. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 1, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
5. Gunyaeva A.G., Sidorina A.I., Kurnosov A.O., Klimenko O.N. Polymeric composite materials of new generation on the basis of binder VSE-1212 and the filling agents alternative to ones of Porcher Ind. and Toho Tenax. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3 (52), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 1, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
7. Kutsevich K.E., Dementeva L.A., Lukina N.F., Tyumeneva T.Yu. Adhesive prepregs as promising materials for parts and assemblies from polymeric composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 379–387. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.

8. Bacon R. Growth, structure, and properties of graphite whiskers. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 1960, p. 283–290.
9. Radushkevich L.V., Lukyanovich V.M. On the structure of carbon formed during the thermal decomposition of carbon monoxide on an iron contact. *Journal of Physical Chemistry*, 1952, vol. 26, no. 1, pp. 88–95.
10. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of crystal growth*, 1976, vol. 1, no. 32 (3), p. 335.
11. Kolobkov A.S. S-shaped curve of development of technology for the production of carbon fibers. *Kompozitnyy mir*, 2018, no. 3 (78), pp. 24–25.
12. Gladunova I.O., Lysenko A.A. The market of polymer composite materials. Trends and prospects. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizajna. Ser. 1: Natural and technical sciences*, 2021, no. 2, pp. 96–100.
13. Wang Y., Tong Y., Zhang B. et al. Formation of surface morphology in polyacrylonitrile (PAN) fibers during wet-spinning. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2018, no. 13, pp. 52–55.
14. Udakhe J. Melt Processing of Polyacrylonitrile (PAN) Polymers. *Journal of the Textile Association*, 2011, no. 71, pp. 233–241.
15. Reneker D.H., Yarin A.L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 2008, no. 13, pp. 425.
16. Zussman E., Chen X., Ding W. et al. Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon*, 2005, no. 43, pp. 2175–2185.
17. Zhou Z., Lai C., Zhang L. Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. *Polymer*, 2009, no. 50, pp. 2999–3006.
18. Arshad S.N., Naraghi M., Chasiotis I. Strong carbon nanofibers from electrospun Polyacrylonitrile. *Carbon*, 2011, vol. 1, no. 49 (5), pp. 1710–1719.
19. Rogalski J.J., Bastiaansen C.W., Peijs T. Rotary jet spinning review – a potential high yield future for polymer nanofibers. *Nanocomposites*, 2017, vol. 2, no. 3 (4), pp. 97–121.
20. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of crystal growth*, 1976, vol. 1, no. 32 (3), pp. 335.
21. Hayashi Y., Chiba Y., Inoue H. et al. A review of dry spun carbon nanotube yarns and their potential applications in energy and mechanical devices. *Journal of Fiber Science and Technology*, 2020, no. 76 (2), pp. 72–78.
22. Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H. Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. *Science*, 2004, no. 306 (5700), pp. 1358–1361.

Информация об авторах

Колобков Александр Сергеевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander S. Kolobkov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 14.06.2021; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.06.2022.
The article was submitted 14.06.2022; approved and accepted for publication after reviewing 16.06.2022.

Научная статья

УДК 629.7.023.222

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-132-140

ЗАЩИТНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

О.В. Власова¹, Ст.С. Солнцев¹, В.С. Денисова¹, В.Г. Лепшиков¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Исследованы технологические покрытия на основе стеклообразующих систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$, применяемые для защиты от окисления циркониевых сплавов в процессе горячей деформации. Среди 12 синтезированных составов выбрана композиция с таким соотношением компонентов (стекла и модифицирующих добавок), которая обеспечивает плотное стекловидное покрытие на образцах циркониевых сплавов, предотвращает стремительное повышение значений микротвердости в приповерхностном слое металла и эффективно защищает материал от изменения массы в процессе нагрева под деформацию и длительной выдержки.

Ключевые слова: покрытие, циркониевый сплав, термообработка, окисление, защитная эмаль, обработка давлением

Для цитирования: Власова О.В., Солнцев Ст.С., Денисова В.С., Лепшиков В.Г. Защитное технологическое покрытие для циркониевых сплавов // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-132-140.

Scientific article

PROTECTIVE TECHNOLOGICAL COATING FOR ZIRCONIUM ALLOYS

O.V. Vlasova¹, St.S. Solntsev¹, V.S. Denisova¹, V.G. Lepshikov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. In this work technological coatings based on glass-forming systems $K_2O-BaO-SiO_2$ and $Na_2O-BaO-SiO_2$, used to protect zirconium alloys from oxidation during hot deformation was studied. Among 12 synthesized compositions a composition was selected with such a ratio of base glass components and modifying additives that provides a dense glassy visible coating on samples of zirconium alloys, prevents rapid increase in microhardness in near-surface layer of metal and effectively protects material from changes in mass during heating for deformation and prolonged excerpts.

Keywords: coating, zirconium alloy, heat treatment, oxidation, protective enamel, pressure treatment

For citation: Vlasova O.V., Solntsev St.S., Denisova V.S., Lepshikov V.G. Protective technological coating for zirconium alloys. Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-132-140.

Введение

Современную промышленность нельзя представить без развития энергетики. Достижения ученых в области квантовой и ядерной физики, материало- и металловедения уже нашли свое применение в создании атомных электростанций. Безопасная ядерная энергетика, безусловно, возможна, и атомные электростанции в настоящее время во

многом экологически безопаснее, чем электростанции, функционирующие на органическом топливе. Среди приоритетных направлений развития науки и ядерных технологий можно выделить разработки технологий делящихся и радиоактивных материалов, технологий переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами, а также разработку поглощающих элементов [1, 2]. Особое место в ядерной промышленности и энергетике занимает проблема создания и модернизации материалов, из которых конструируют области ядерных реакторов, где располагается ядерное топливо и происходит цепная реакция деления. К таким материалам относятся прежде всего циркониевые сплавы. Цирконий и его сплавы отличаются высокой пластичностью, износоустойчивостью, теплопроводностью, жаростойкостью, исключительной стойкостью к коррозии в условиях интенсивного нейтронного облучения и агрессивных средах [3, 4].

К отечественным сплавам, применяемым для решеток тепловыделяющей сборки ядерного реактора и оболочек ТВЭЛов, относятся сплавы Э110, Э635 и Э125, а к зарубежным сплавам аналогичного назначения – Zircaloy-2, Zr–2,5 % Nb, M4, MDA и HANA. Циркониевые сплавы постоянно совершенствуются, применяются сложные композиции с модифицирующими добавками олова и ниобия, варьируются значения содержания добавок кислорода и железа [5, 6].

В машиностроении цирконий применяется для таких изделий, как трубозапорная арматура и насосы, работающих в щелочных и кислотных средах.

Цирконий – материал, который при воздействии определенных факторов может изменять форму, чему способствует полиморфное ($\alpha + \beta$)-превращение. Цирконий также подвержен радиационному росту, который особенно сильно проявляется при длительном облучении (радиационная ползучесть). Циркониевые сплавы обладают высокой коррозионной устойчивостью и низким сечением поглощения тепловых нейтронов при нормальных условиях эксплуатации.

Неотъемлемой частью технологии производства полуфабрикатов циркониевых сплавов является нагрев в печах с воздушной атмосферой. Цирконий и его сплавы являются геттерными материалами (активно вступают в реакцию с кислородом на воздухе). В связи с этим высокотемпературную термическую обработку циркониевых сплавов следует проводить в вакуумных печах либо в печах с инертной атмосферой [7]. Известно, что защитные технологические покрытия эффективно защищают поверхность металлических изделий при термической обработке от окисления и газонасыщения, что позволяет термообрабатывать их в печах с воздушной атмосферой. Для циркониевых сплавов необходимо создание покрытия, которое, кроме защиты от окисления и газонасыщения, позволит совместить температуры формирования покрытия с технологическим режимом нагрева. В то же время покрытие не должно содержать элементы, обладающие большим сечением поглощения тепловых нейтронов, такие как В, Со, W и др. [8–10]. Значительную трудность представляет разработка низкотемпературного безборного покрытия, поскольку борный ангидрид является одним из основных компонентов легкоплавких эмалей, способствует уменьшению кристаллизационной способности покрытий, увеличивает электросопротивление и химическую устойчивость. Одними из основных требований к защитным технологическим покрытиям являются хорошие смазывающие свойства и адгезия с металлом в процессе деформации.

Термическое расширение – одно из важнейших свойств покрытий. В том случае если значение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) покрытия больше, чем у металла, то при охлаждении оно остывает быстрее. Прочное соединение покрытия с металлом противодействует сжатию первого. Растягивающие усилия в покрытии более опасны, чем сжимающие [11–13]. Поэтому при подборе покрытия для

термообработки циркониевых сплавов необходимо стремиться к большому расхождению значений ТКЛР металла и покрытия, чтобы покрытие работало на растяжение. При отсутствии возможности достижения значительной разницы в значениях коэффициентов покрытия и металла применяют грунтовые слои, термодинамически инертные по отношению к цирконии, являющиеся физической преградой от окисления и создающие необходимую разность ТКЛР покрытия и подложки [14–16].

Высокотемпературное окисление циркониевых сплавов исследуют при температурах 600–1200 °С. Кислород взаимодействует с циркониевыми сплавами, начиная с 780 °С. Образуются оксидная пленка и зона под пленкой, обогащенная кислородом, в результате чего наблюдается резкое снижение пластичности. Установлено, что разрушение пленки происходит из-за фазового перехода гексагональной плотноупакованной решетки в объемноцентрированную кубическую. Несоответствие объемных факторов этих фаз приводит к изменению размеров изделий и деформации оксидных пленок. При этом цирконий имеет пониженную прочность, что приводит к появлению трещин и потере эстетического вида. Традиционные способы защиты основаны на том, чтобы сохранить цирконий. Это можно сделать с помощью изменения состояния поверхности для повышения коррозионной стойкости или нанесения защитных покрытий.

Для повышения твердости, износо- и коррозионностойкости циркониевых сплавов на их поверхности различными методами формируют функциональные покрытия, например оксидные. Оптимальными покрытиями являются те, которые включают элементы, образующие наиболее прочные оксидные пленки. Требуемой прочностью обладает оксид циркония, но при повышении температуры происходят фазовые превращения. Оксидами с меньшей теплотой образования являются оксиды алюминия и хрома. Последний позволяет обеспечить препятствие диффузии кислорода [17–19].

Известные технологии формирования на циркониевых сплавах оксидных покрытий обладают рядом недостатков, а именно большой продолжительностью процесса, технологической сложностью и токсичностью применяемых материалов, что способствует появлению новых методов формирования защитных покрытий на изделиях из циркониевых сплавов.

Цель данной работы – исследование структуры и защитного действия жаростойких покрытий на основе стекол систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$, содержащих модифицирующие добавки. При синтезе защитных технологических покрытий для деформирования тугоплавких малопластичных циркониевых сплавов решена проблема окисления и обезлегирования с образованием летучих оксидов ингредиентов сплавов на начальных стадиях формирования высокотемпературных покрытий. В работе применена относительно несложная шликерно-обжиговая технология получения покрытия.

Материалы и методы

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. В качестве объекта исследования применяли циркониевые сплавы Э110 и Э125.

Для проведения испытаний изготовлены суспензии экспериментальных составов. Процесс изготовления покрытия включал следующие технологические операции:

- контроль и подготовка исходных компонентов;
- приготовление шихты;
- варка фритты;
- приготовление шликера покрытия;
- контроль качества шликера покрытия;
- обжиг покрытия.

Исследуемые покрытия наносили на образцы размером 30×30 мм методом оку-
нания, сушили на воздухе в течение 0,5–1 ч и обжигали при температуре, совмещенной
с температурным режимом нагрева под термообработку (650–850 °С) в зависимости от
размеров заготовки (чем заготовка больше, тем температура должна быть выше), а за-
тем выдерживали в печи.

Для исследования физико-химических свойств покрытий подготовлены сухие
шликеры, из которых прессовали образцы для определения ТКЛР и растекаемости,
оцениваемой по ГОСТ Р 50045–92.

Результат формирования покрытия оценивали визуально-оптическим методом,
критерием оценки являлось отсутствие дефектов.

Глубину газонасыщенного слоя определяли с помощью изменения микротвердо-
сти в поперечном сечении образцов (начиная от поверхности и далее вглубь металла)
без покрытия и с защитным технологическим покрытием.

Количественную оценку защитных свойств исследуемых покрытий определяли
по изменению массы циркониевых образцов, покрытых эмалью и без покрытия, при
нагреве в алундовых тиглях в печи при температуре нагрева под деформацию и вы-
держке в течение 0,5–5 ч.

Результаты и обсуждение

На основе стеклообразующих систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$ с моди-
фицирующими добавками (ZrO_2 , Al_2O_3 , $MoSi_2$ – термодинамически инертные по отно-
шению к цирконию) синтезировано 12 составов покрытий. Основанием для выбора си-
стем являлись хорошая изученность, отсутствие в составе элементов с большим сече-
нием поглощения тепловых нейтронов, соответствие температурных интервалов обра-
зования эвтектик с температурами пластической деформации материала. Различие меж-
ду составами заключалось в соотношении компонентов стекла и добавок.

Наиболее простым и доступным методом оценки защитных свойств исследуе-
мых покрытий является визуальный анализ поверхности, производимый после нагрева
и охлаждения образцов, позволяющий выявить непрерывность пленочного покрытия,
его сплошность, сцепление с металлом и характер взаимодействия с ним. Характери-
стики исследуемых покрытий после обжига при температуре 650 °С и выдержке в тече-
ние 0,3 ч приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исследуемых составов покрытий после обжига

Условный номер состава	Внешний вид покрытия
1	Белое, стекловидное, неровное (собралось в капли)
2	Белое, неоплавившееся, стекловидно-матовое, присутствуют пузыри
3	Белое, неоплавившееся, присутствуют пузыри
4	Серое, с белыми разводами, спекшееся
5	Серое, спекшееся, края образца сильно окислены
6	Серое, спекшееся, плотное, скалывается, в месте скола металл темный
7	Черное, стекловидное, плотное
8	Черное, спекшееся, плотное, края металла окислены
9	Черное, стекловидно-матовое, ровное
10	Черное, стекловидное, неровное, с разводами
11	Черное, стекловидное, ровное
12	Черное, стекловидное, с белыми разводами

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что только три покрытия (составы 7, 9, 11) удовлетворяют требованиям, предъявляемым к защитным технологическим покрытиям.

Поскольку целью данной работы является создание защитного технологического покрытия, применяемого при термообработке, представляют интерес такие характеристики, как растекаемость, плавкость, адгезия обожженных и необожженных покрытий.

Для уточнения температуры обжига, которую можно использовать для оптимизации предварительных испытаний на жаростойкость образцов из сплавов с покрытиями, проведены dilatометрические испытания. Результаты приведены на рис. 1, а также в табл. 2.

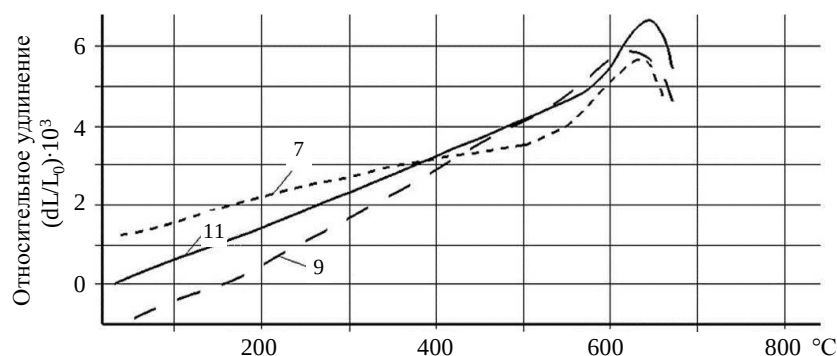


Рис. 1. Dilатометрические кривые покрытий

Таблица 2

Характеристики исследуемых составов покрытий

Условный номер состава	Температура стеклования, °C	Температура начала размягчения, °C	ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$, в диапазоне температур 20–800 °C
7	589,0	643,6	8,34
9	557,2	628,4	7,95
11	569,3	635,7	8,11

Для формирования покрытия температура обжига должна превышать температуру стеклования на 50–150 °C. Значения ТКЛР покрытий превышают значение данного коэффициента циркония, что будет способствовать самоудалению покрытия после термической обработки.

Испытания на растекаемость покрытий проводили при температурах 650, 750 и 850 °C. Результаты эксперимента представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты растекаемости исследуемых составов покрытий

Условный номер состава	Температура испытания, °C	Среднее значение показателя растекаемости
7	650	0,736
	750	0,739
	850	0,742
9	650	0,592
	750	0,607
	850	0,634
11	650	1,028
	750	1,037
	850	1,050

Образцы покрытия состава 7 имеют близкие значения показателя растекаемости, что может способствовать проведению процессов пластической деформации в данном диапазоне температур при стабильном значении свойств, а также использованию данного покрытия для сплавов, обрабатываемых при нижней и верхней границах температур. Дальнейшие испытания проводили на образцах с покрытием состава 7 на основе стеклообразующих систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$ с модифицирующими добавками ZrO_2 , Al_2O_3 и $MoSi_2$.

Об эффективности защитного действия технологического покрытия можно судить по результатам исследования распределения микротвердости в поперечном сечении образца. Если оценивать газонасыщенность сплава значением глубины зоны повышенной твердости, то из представленных на рис. 2 данных следует, что величина этой зоны в 3–4 раза больше у сплава без покрытия (0,24–0,32) мм, чем у сплава с покрытием (0,08–0,10) мм после отжига на воздухе. Более равномерное распределение микротвердости может свидетельствовать о меньшем газонасыщении образца с защитно-технологическим покрытием при нагреве под деформацию.

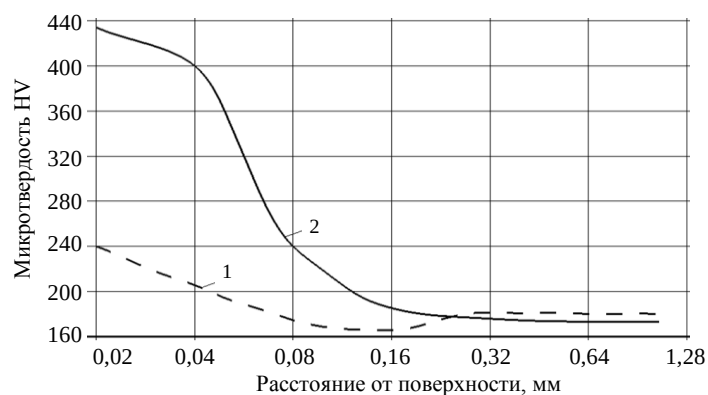


Рис. 2. Изменение микротвердости по сечению образца с покрытием (1) и без него (2)

Эффективность защитного действия покрытия особенно заметно проявляется в снижении микротвердости поверхностных слоев образцов и полуфабрикатов после комплексных нагревов при прокатке и последующей термообработке. После горячей прокатки заготовок без покрытия микротвердость образцов на глубине 0,45 мм от поверхности превышала 800 HV. Микротвердость образцов с покрытием на глубине 0,02 мм от поверхности составила 680 HV. Применение покрытия при нагреве циркониевых сплавов снижает концентрацию кислорода в поверхностных слоях в 20–30 раз.

Перенос элементов внедрения, в частности кислорода, из покрытий в цирконий увеличивает микротвердость. Она будет больше в том случае, когда в исходном составе покрытия будет больше щелочных оксидов, а температура и длительность нагрева будут повышены.

В процессе нагрева масса образцов увеличивалась в результате окисления циркония кислородом воздуха, который диффундирует через расплавленную пленку покрытия. Помимо окисления металла, при нагреве идет процесс улетучивания компонентов покрытия. Для учета этого изменения массы образца параллельно с испытываемым нагревали керамический образец с таким же покрытием, который имел постоянную массу в процессе нагрева.

В результате эксперимента установлено, что в процессе нагрева и последующих выдержек в течение 0,5–5 ч улетучивается 5–7 % (по массе) покрытия, что позволяет не учитывать данную величину при определении окисляемости циркониевых образцов с покрытием. Экспериментальные данные определения окисляемости образцов с покрытием и без него представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты окисляемости циркониевых образцов

Сплав		Значения привеса образца, г/м ² , при нагреве и выдержке в течение, ч				
		0,5	1	2	3	5
Сплав Э110	с покрытием	0,20	0,28	0,31	0,36	0,39
	без покрытия	650	179	398	690	1620
Сплав Э125	с покрытием	0,20	0,25	0,27	0,34	0,41
	без покрытия	52	141	349	747	1534

Таким образом, применение покрытия позволяет уменьшить привес циркониевых образцов, что особенно важно при переходе на крупногабаритные изделия.

Заключения

Исследовано защитное технологическое покрытие, не содержащее оксид бора и имеющее температуру формирования, близкую к температуре нагрева под деформацию. Покрытие предохраняет поверхность заготовок от окисления и способно увеличивать ресурс деформационной способности заготовок из сплавов циркония.

Способ приготовления и нанесения технологического покрытия по шликерно-обжиговой технологии является относительно простым. Для удаления покрытия может быть применен метод пескоструйной обработки поверхности, т. е. использования ванн травления не требуется.

Применение покрытия позволяет уменьшить привес образцов из циркониевых сплавов по сравнению с образцами без покрытия, а также практически полностью защитить их от окисления.

Установлено, что защитное технологическое покрытие на основе силикатных стекол систем $K_2O-BaO-SiO_2$ и $Na_2O-BaO-SiO_2$ может служить эффективным средством защиты циркониевых сплавов от окисления и газонасыщения при высокотемпературном нагреве.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 21.
2. Гаврилов Г.Н., Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т. и др. Материаловедение. Теория и технология термической обработки: учеб. пособие. Саранск: МГУ им. Н.П. Огарева, 2019. 276 с.
3. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат, 1994. 252 с.
4. Борисова О.А., Коломыцев К.А. Получение циркониевых труб из слитка для оболочек тепловыделяющего элемента для атомных реакторов // Сб. науч. тр. по материалам XXX Междунар. науч.-практ. конф. «Современное состояние и перспективы развития науки и образования» (г. Анапа, 7 янв. 2022 г.). Анапа, 2022. С. 19–24.
5. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Многоуровневое масштабное комплексное исследование деформирования металлических материалов // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 02.05.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.
6. Mosbacher M., Holzinger M., Galetz M. et al. The influence of oxide color on the surface characteristics of zirconium alloy ZrNb7 (wt. %) after different heat treatments // Oxidation of Metals. 2021. Vol. 95. No. 5. P. 377–388. DOI: 10.1007/s11085-021-10030-1.
7. Yang S., Guo Z., Zhao L. et al. Surface microstructure and high-temperature high-pressure corrosion behavior of N18 zirconium alloy induced by high current pulsed electron beam irradiation // Applied Surface Science. 2019. Vol. 484. P. 453–460. DOI: 10.1006/J.APSUSC.2019.04.124.
8. Каблов Е.Н., Мубояджан С.А. Эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора газотурбинных двигателей // Электротехнология. 2016. № 10. С. 23–38.

9. Петельгузов И.А. Влияние защитных покрытий из алюминия и хрома на окисление циркония и его сплавов // Вопросы атомной науки и техники. 2012. № 2 (78) С. 114–119.
10. Ручкин С.Е., Пирожков А.В. Защитные многослойные ZrO_2/Sr покрытия для циркониевого сплава Э110 // Современные проблемы машиностроения: сб. тр. XIV Междунар. науч.-техн. конф. (г. Томск, 25–30 окт. 2021 г.). Томск, 2021. С. 179–180.
11. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
12. 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. № 3. С. 393–404. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-393-404.
13. Горлов Д.С., Щепилов А.В. Исследование демпфирующей способности композиции «сплав–покрытие» после испытаний на жаростойкость и коррозионную стойкость // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 62–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-62-69.
14. Башкова И.О., Харанжевский Е.В. Лазерный синтез антикоррозионных покрытий на цирконии // 20-я Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-20» (г. Ижевск, 27 марта – 3 апр. 2014 г.). Ижевск, 2014. 401 с.
15. Мамаева А.И., Чубенко А.К., Мамаева В.А. и др. Формирование неметаллических неорганических наноструктурных покрытий на цирконии методом микроплазменного оксидирования // Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 4. С. 75–78.
16. Malayoğlu U., Tekin K.C., Malayoğlu U. et al. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy // Surface Engineering. 2020. Vol. 36. No. 8. P. 800–808. DOI: 10.1080/02670844.2019.1706233.
17. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Syrtanov M.S. et al. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure // Corrosion Science. 2020. Vol. 175. P. 108883. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108883.
18. Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N. et al. Irradiation resistance of vacuum arc chromium coatings for zirconium alloy fuel claddings // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 510. P. 163–167. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.07.063.
19. Li Z.Y., Cai Z.B., Cui X.J. et al. Influence of nanoparticle additions on structure and fretting corrosion behavior of micro-arc oxidation coatings on zirconium alloy // Surface and Coatings Technology. 2021. Vol. 410. P. 126949. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.126949.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. Reports of the XXI Mendeleev Congress on General Applied Chemistry: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, pp. 21.
2. Gavrilov G.N., Kablov E.N., Erofeev V.T. et al. Material science. Theory and technology of heat treatment: textbook. Saransk: Ogarev Mordovian State University, 2019, 276 p.
3. Zaimovsky A.S., Nikulina A.V., Reshetnikov N.G. Zirconium alloys in nuclear power engineering. 2nd ed., rev. and add. Moscow: Energoatomizdat, 1994, 252 p.
4. Borisova O.A., Kolomytsev K.A. Obtaining zirconium tubes from an ingot for shells of a fuel element for nuclear reactors. Collection of scientific papers of the XXX International Scientific-Practical Conference "The current state and prospects for the development of science and education" (Anapa, January 7, 2022). Anapa, 2022, pp. 19–24.
5. Erasov V.S., Oreshko E.I., Lutsenko A.N. Multilevel large-scale complex research of deformation of metal materials. Aviation materials and technologies, 2021, no. 4 (65), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 16, 22). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.
6. Mosbacher M., Holzinger M., Galetz M. et al. The influence of oxide color on the surface characteristics of zirconium alloy ZrNb7 (wt. %) after different heat treatments. Oxidation of Metals, 2021, vol. 95, no. 5, pp. 377–388. DOI: 10.1007/s11085-021-10030-1.

7. Yang S., Guo Z., Zhao L. et al. Surface microstructure and high-temperature high-pressure corrosion behavior of N18 zirconium alloy induced by high current pulsed electron beam irradiation. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 484, pp. 453–460. DOI: 10.1006/J.APSUSC.2019.04.124.
8. Kablov E.N., Muboyadzhan S.A. Erosion-resistant coatings for compressor blades of gas turbine engines. *Elektrometallurgiya*, 2016, no. 10, pp. 23–38.
9. Petelguzov I.A. Influence of protective coatings from aluminum and chromium on the oxidation of zirconium and its alloys. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki*, 2012, no. 2 (78), pp. 114–119.
10. Ruchkin S.E., Pirozhkov A.V. Protective multilayer ZrO₂/Cr coatings for E110 zirconium alloy. *Modern problems of mechanical engineering: collection of works of the XIV International Scientific-Technologies Conference (Tomsk, October 25–30, 2021)*. Tomsk, 2021, pp. 179–180.
11. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
12. Nefedov N.I., Semenova L.V., Kuznetsova V.A., Vereninova N.P. Paint coatings for protection of metallic and polymer composite materials against aging, corrosion and biodeterioration. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 5, pp. 393–404. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-393-404.
13. Gorlov D.S., Shchepilov A.V. Study of the damping capacity of the «alloy–coating» composition after tests on heat resistance and corrosion resistance. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 62–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-62-69.
14. Bashkova I.O., Kharanzhevsky E.V. Laser synthesis of anticorrosive coatings on zirconium. *20th All-Russian Scientific Conference Physics Students and Young Scientists «VNKSF-20» (Izhevsk, March 27 – April 3, 2014)*. Izhevsk, 2014, 401 p.
15. Mamaeva A.I., Chubenko A.K., Mamaeva V.A. Formation of non-metallic inorganic nanostructured coatings on zirconium by microplasma oxidation. *Nauchno-tekhnicheskiy vestnik Povolzhya*, 2013, no. 4, pp. 75–78.
16. Malayoğlu U., Tekin K.C., Malayoğlu U. et al. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy. *Surface Engineering*, 2020, vol. 36, no. 8, pp. 800–808. DOI: 10.1080/02670844.2019.1706233.
17. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Syrtanov M.S. et al. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure. *Corrosion Science*, 2020, vol. 175, p. 108883. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108883.
18. Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N. et al. Irradiation resistance of vacuum arc chromium coatings for zirconium alloy fuel claddings. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 510, pp. 163–167. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.07.063.
19. Li Z.Y., Cai Z.B., Cui X.J. et al. Influence of nanoparticle additions on structure and fretting corrosion behavior of micro-arc oxidation coatings on zirconium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 410, p. 126949. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.126949.

Информация об авторах

Власова Ольга Викторовна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Солищев Станислав Сергеевич, советник генерального директора, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Денисова Валентина Сергеевна, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Лепшиков Владимир Геннадьевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Olga V. Vlasova, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Stanislav S. Solntsev, Counselor to Director General, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Valentina S. Denisova, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Vladimir G. Lepshikov, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 30.05.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.05.2022.
 The article was submitted 30.05.2022; approved and accepted for publication after reviewing 31.05.2022.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-141-152

ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ С ПОМОЩЬЮ ОДНОФАКТОРНОГО ДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

Н.Ю. Подживотов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Применение метода однофакторного дисперсионного анализа рассматривается на примере оценки результатов механических испытаний металлического конструкционного материала (алюминиевый сплав). Дисперсионный анализ предлагается использовать как простой, но эффективный метод оперативной оценки и/или контроля уровней свойств материалов по результатам физико-механических испытаний, а также для оценки и контроля однородности и стабильности экспериментальных данных, полученных при проведении круговых межлабораторных или квалификационных испытаний.

Ключевые слова: однофакторный дисперсионный анализ, физико-механические испытания, оценка характеристик материалов, уровни свойств, статистический анализ, проверка квалификации

Для цитирования: Подживотов Н.Ю. Оценка результатов испытаний с помощью однофакторного дисперсионного анализа // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-141-152.

Scientific article

ASSESSMENT OF RESULTS BY MEANS OF THE ANALYSIS OF VARIANCE METHOD

N.Yu. Podzhivotov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The application of the method of single-factor analysis of variance is considered on the example of evaluating the results of mechanical tests of a metallic structural material (aluminum alloy). Analysis of variance is proposed to be used as a simple but effective method for the rapid assessment and/or control of the levels of material properties based on the results of physical and mechanical tests, as well as for the assessment and control of the uniformity and stability of experimental data obtained during circular interlaboratory or qualification tests.

Keywords: one-factor dispersion analysis, the analysis of variance method, assessment of characteristics of materials, levels of properties, statistical analysis, skill test

For citation: Podzhivotov N.Yu. Assessment of results by means of the analysis of variance method. Trudy VIAM, 2022, no. 8 (114), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-141-152.

Введение

Объективная оценка уровней свойств конструкционных материалов, в том числе материалов нового поколения, была и остается одной из приоритетных задач современного материаловедения, особенно в области самолето- и вертолетостроения [1, 2].

В последние десятилетия в России и за рубежом активно развивается компьютерное 3D-моделирование авиационных конструкций. При этом цифровое проектирование и конечно-элементные расчеты на прочность и долговечность авиационных конструкций с помощью различных CAD/CAM систем по-прежнему основываются на реальных экспериментальных данных и результатах статистического анализа физико-механических испытаний образцов материалов и конструктивно-подобных элементов.

Существующих справочных значений характеристик прочности конструкционных материалов, используемых при проектировании и проведении расчетов на прочность, как правило, оказывается недостаточно, поскольку требуется дополнительная обязательная верификация уровней свойств по результатам испытаний образцов применяемых полуфабрикатов. Кроме того, по мере накопления достаточного и представительного объема экспериментальных данных, справочные значения на постоянной основе должны актуализироваться и при необходимости корректироваться по результатам реальных физико-механических испытаний образцов, изготовленных из полуфабрикатов заданного типоразмера [3].

При этом накопление экспериментальных данных и численная оценка характеристик должны проводиться на всех этапах жизненного цикла материала – например, при приемосдаточных испытаниях, проводимых на этапах производства и поставки полуфабрикатов. Для контроля качества и стабильности свойств материалов на производстве на образцах проводится выходной, а затем заказчиком – входной контроль заявленных уровней свойств материала, т. е. проводятся физико-механические испытания серий образцов и последующий сравнительный анализ полученных экспериментальных данных. Уровни характеристик статической прочности конструкционных материалов оцениваются, например, по результатам испытаний на растяжение стандартных образцов [4, 5].

Очевидно, что для корректных расчетов на прочность, выполняемых при проектировании авиационных конструкций, должны быть использованы статистически обоснованные значения, актуальные базы данных и справочники уровней свойств авиационных материалов, сформированные по результатам достаточно большого объема физико-механических испытаний образцов материалов [6, 7].

Испытания для получения объективной оценки уровня свойств материалов, как правило, проводятся на представительных выборках большого объема или на нескольких сериях образцов. Например, проведение испытаний нескольких серий образцов может быть обусловлено необходимостью получения обобщенной оценки уровня свойств одновременно по нескольким партиям материала, изготовленным одним или несколькими производителями полуфабрикатов и т. д. [8–10].

Серии образцов металлических материалов для испытаний могут быть сформированы из различных плавок, полуфабрикатов или из полуфабрикатов одного типа, но отличающихся геометрическими размерами (например, листы или плиты различной толщины), заводом-изготовителем, режимом термообработки и т. д. В некоторых случаях – например, при формировании баз данных, при составлении или дополнении справочников по свойствам материалов, при проведении квалификационных, круговых или межлабораторных сличительных испытаний, для

анализа и получения объективных оценок уровней свойств – также используется ряд независимых выборок экспериментальных данных и результаты испытаний, полученные на нескольких сериях образцов материала. Например, при круговых испытаниях серии представляют собой наборы идентичных образцов, как правило, равного объема. При межлабораторных сличительных испытаниях серии (наборы) образцов испытываются в лабораториях с целью проверки квалификации участников испытаний.

В результате испытаний нескольких серий стандартных образцов формируются самостоятельные выборки экспериментальных значений. В зависимости от целей и задач исследования объемы выборок полученных экспериментальных значений могут быть равными, но иногда могут существенно отличаться [11, 12]. Как отмечалось в работах [13, 14], независимо от вида и целей проведения испытаний, а также от объема экспериментальных данных (выборок) и количества серий образцов, в результате последующего статистического анализа экспериментальных данных должны быть получены корректные, обоснованные и объективные оценки уровней свойств материала с вероятностью не менее заданного уровня – например, 95 или 99 %.

Одним из методов получения объективной оценки уровня свойств материалов является дисперсионный анализ. Например, однофакторный дисперсионный анализ применяется в случае, когда проводятся испытания нескольких серий образцов, в результате которых необходимо оценить не только обобщенный уровень свойств физико-механических характеристик, но и провести сравнение экспериментальных данных, полученных на разных сериях, или оценить влияние на уровень свойств одного из наиболее значимых факторов.

Материалы и методы

Дисперсионный анализ является одним из наиболее простых, но при этом эффективных методов анализа однородности нескольких выборок или серий экспериментальных данных. Постановка задачи при дисперсионном анализе основана на оценке однородности экспериментальных данных по их средним значениям. В зависимости от поставленной задачи анализ может проводиться по одному фактору (однофакторный анализ) или одновременно по двум и более факторам (двух- или многофакторный анализ).

В общем случае на численный результат эксперимента и уровень свойств той или иной характеристики при физико-механических испытаниях одновременно влияет ряд факторов, которые условно можно разделить на две группы: контролируемые и неконтролируемые. К контролируемым факторам относятся, например, такие как задаваемый уровень нагрузки при испытаниях, температура испытаний, номинальные геометрические размеры образцов, химический состав материала, заданный диапазоном технических условий, а для композиционных материалов – направление армирования, количество, состав и/или толщина слоев и т. д. [15]. К неконтролируемым или случайным факторам, оказывающим влияние на результаты испытаний и уровень свойств материала по отдельности или в совокупности, относятся в первую очередь погрешность и разброс фактических значений самих контролируемых факторов, случайная структурная неоднородность материалов на макроуровне, а также другие, в том числе неизвестные, случайные факторы [16, 17].

Если уровень контролируемых факторов и их влияние на результат испытаний для заданного уровня значимости можно считать определенными, то влияние неконтролируемых факторов, а также совместное влияние двух групп факторов заранее

неизвестно. Наличие случайных факторов может оказывать существенное влияние на полученные оценки уровней свойств, на интерпретацию результатов испытаний, может приводить к большому разбросу значений оцениваемых характеристик, к искажению устанавливаемых зависимостей между контролируемыми факторами и результатами испытаний, т. е. исследуемыми признаками.

Последовательность реализации однофакторного дисперсионного анализа для независимых выборок экспериментальных данных представляет собой ряд несложных вычислений, предложенных в 1925 г. Р.А. Фишером. Рассмотрим однофакторный дисперсионный анализ на примере предварительной экспресс-оценки экспериментальных данных, полученных при круговых или квалификационных испытаниях. Однофакторный дисперсионный анализ можно использовать как наиболее простой и понятный метод проверки результатов сравнительного анализа.

Количество образцов при проведении круговых или межлабораторных испытаний, как правило, одинаково для каждого участника. Очевидно, что объем серий будет зависеть от вида испытаний – например, при статических и усталостных испытаниях количество образцов будет отличаться, но у каждого из участников будет одно и то же количество образцов. Исключение будет в случае, если кому-либо из участников межлабораторных сличительных испытаний требуется испытать несколько наборов образцов, но и в этом случае результаты испытаний каждого дополнительного набора будут рассматриваться при анализе самостоятельно, без объединения, т. е. как результаты, полученные отдельным участником.

Пусть в качестве фактора будет выступать участник, например, круговых или квалификационных испытаний. Тогда в качестве уровней оцениваемого фактора будут использоваться результаты испытаний всех участвующих лабораторий. Каждый из участников испытывает по n образцов. В результате физико-механических испытаний, выполненных каждым участником испытаний, сформирована выборка значений количественной характеристики X . Все образцы для испытаний, распределяемые между участниками, изготавливаются одновременно из одних и тех же плавок, партий и полуфабрикатов. Допустим, что распределения экспериментальных значений характеристики X принадлежат нормальному закону распределения. Соответствие нормальному закону распределения может быть проверено с помощью одного или, при необходимости, одновременно нескольких известных критериев согласия – например, с помощью критерия Колмагорова–Смирнова и др. [18]. Кроме того, поскольку образцы распределялись между участниками из одной партии, то примем допущение, что экспериментальные значения характеристики X , полученные всеми участниками на данных образцах, принадлежат одной генеральной совокупности.

Задача однофакторного дисперсионного анализа в рассматриваемом случае состоит в проверке гипотезы о равенстве групповых средних значений, т. е. о равенстве средних значений оцениваемой характеристики для каждого участника испытаний. Другими словами, проверяется гипотеза о взаимном соответствии по средним значениям оцениваемой характеристики результатов испытаний всех участников квалификационных или круговых испытаний.

Результаты испытаний всех участников по рассматриваемой (оцениваемой) характеристике X представлены в виде табл. 1, где L_j ($j = 1, \dots, p$) – порядковый номер лаборатории, участвующей в проведении испытаний; p – общее количество участников; g – общее количество экспериментальных значений характеристики X (одинаковое для всех участников), полученных каждым участником испытаний, или объем серии образцов, переданной каждому участнику.

Таблица 1

Результаты испытаний лабораторий-участников по рассматриваемой (оцениваемой) характеристике X ($i = 1, \dots, g$; $j = 1, \dots, p$)

Условный номер образца (i)	Значения, полученные лабораториями-участниками (j)			
	L_1	L_2	L_j	L_p
1	x_{11}	x_{12}	x_{1j}	x_{1p}
2	x_{21}	x_{22}	x_{2j}	x_{2p}
...	...	...	...	...
g	x_{g1}	x_{g2}	x_{gj}	x_{gp}
Групповое среднее значение	$\bar{x}_{гp1}$	$\bar{x}_{гp2}$	$\bar{x}_{гpj}$	$\bar{x}_{гpp}$

Для оценки равенства групповых средних значений при однофакторном дисперсионном анализе необходимо определить:

– общую сумму квадратов отклонений экспериментальных значений характеристики X от общего среднего значения:

$$S_{\text{общ}} = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^g (x_{ij} - \bar{x})^2 \text{ или} \quad (1)$$

$$S_{\text{общ}} = \sum_{j=1}^p P_j - \frac{\left[\sum_{j=1}^p R_j \right]^2}{pg}, \quad (2)$$

где $P_j = \sum_{i=1}^g x_{ij}^2$ – сумма квадратов наблюдаемых значений оцениваемой характеристики, полученных лабораториями-участниками при проведении испытаний; $R_j = \sum_{i=1}^g x_{ij}$ – сумма наблюдаемых значений оцениваемой характеристики j -й лаборатории при проведении испытаний;

– факторную сумму квадратов отклонений групповых средних значений от общего среднего значения в качестве характеристики разброса значений между участниками (межгрупповое рассеяние):

$$S_{\text{факт}} = g \sum_{j=1}^p (\bar{x}_{гpj} - \bar{x})^2 \text{ или} \quad (3)$$

$$S_{\text{факт}} = \sum_{j=1}^p \frac{R_j^2}{g} - \frac{\left[\sum_{j=1}^p R_j \right]^2}{pg}; \quad (4)$$

– остаточную сумму квадратов отклонений значений группы (участника) от своих групповых средних значений в качестве характеристики внутригруппового рассеяния:

$$S_{\text{ост}} = \sum_{i=1}^g (x_{i1} - \bar{x}_{гp1})^2 + \sum_{i=1}^g (x_{i2} - \bar{x}_{гp2})^2 + \dots + \sum_{i=1}^g (x_{ip} - \bar{x}_{гpp})^2 \quad (5)$$

или при этом, поскольку $S_{\text{ост}} = S_{\text{общ}} - S_{\text{факт}}$, имеем

$$S_{\text{ост}} = \sum_{j=1}^p P_j - \frac{\left[\sum_{j=1}^p R_j \right]^2}{pg} - \left[\sum_{j=1}^p \frac{P_j^2}{g} - \frac{\left[\sum_{j=1}^p R_j \right]^2}{pg} \right]. \quad (6)$$

По аналогии с суммой квадратов отклонений экспериментальных значений общий разброс (дисперсия $S_{\text{общ}}^2$) экспериментальных значений оцениваемой

характеристики материала для каждого участника испытаний по результатам физико-механических испытаний можно представить в виде суммы двух дисперсий:

$$S_{\text{общ}}^2 = S_{\text{факт}}^2 + S_{\text{ост}}^2 \quad (7)$$

или, поскольку в первую очередь необходимо оценить долю дисперсии, обусловленную влиянием изменчивости случайных факторов на результаты испытаний между лабораториями-участниками, имеем

$$S_{\text{ост}}^2 = S_{\text{общ}}^2 - S_{\text{факт}}^2, \quad (8)$$

где $S_{\text{факт}}^2$ – дисперсия, обусловленная влиянием одного или нескольких контролируемых факторов; $S_{\text{ост}}^2$ – дисперсия, обусловленная влиянием случайных, неконтролируемых факторов.

Для вычисления факторной и остаточной дисперсий, факторную и остаточную суммы необходимо разделить на соответствующие числа степеней свободы:

$$S_{\text{факт}}^2 = \frac{S_{\text{факт}}}{p-1}; S_{\text{ост}}^2 = \frac{S_{\text{ост}}}{g(p-1)}. \quad (9)$$

Далее для проверки принятой гипотезы о равенстве групповых средних значений применяют критерий Фишера–Снедекора, в соответствии с которым наблюдаемое значение определяют из соотношения

$$F_{\text{набл}} = \frac{S_{\text{факт}}^2}{S_{\text{ост}}^2}. \quad (10)$$

Величина $F_{\text{кр}}$ – справочная величина, которая определяется из таблицы критических значений распределения Фишера для заданного числа степеней свободы (объема испытаний, количества участвующих лабораторий) и уровня значимости [18].

Если $F_{\text{набл}} < F_{\text{кр}}$ – различия межгрупповых средних значений считаются незначительными, а в случае, если $F_{\text{набл}} > F_{\text{кр}}$ – различия межгрупповых средних значений являются значимыми.

В работе [19] указывается, что если факторная дисперсия окажется меньше остаточной, то уже непосредственно из этого следует справедливость принятой гипотезы о равенстве средних значений, поэтому дальнейшие вычисления (сравнение дисперсий с помощью критерия Фишера) излишни.

Однофакторный дисперсионный анализ позволяет с заданной вероятностью достаточно оперативно оценить результаты испытаний участвующих лабораторий и по полученным оценкам экспериментальных значений выбранной характеристики оценить качество проведения испытаний участниками.

Оперативность такого подхода применительно к оценке (проверке) результатов испытаний по той или иной характеристике обусловлена возможностью простой и доступной реализации метода однофакторного дисперсионного анализа, например, с помощью программы MS Excel.

Выбор той или иной характеристики, по которой проводится анализ, осуществляется на основании результатов испытаний и полученных экспериментальных данных. Но необходимо отметить, что в качестве отличительного признака (или признаков) при анализе результатов механических испытаний металлических материалов может также являться не лаборатория-участник испытаний, а, например, уровень значений одной из характеристик прочности или упругости, а фактором – фактическое (случайное) процентное содержание легирующего элемента сплава, или при многофакторном анализе такими случайными факторами могут

служить фактические значения процентного содержания основных элементов химического состава сплава, представленные сериями (плавками) образцов.

В некоторых случаях относительно простая задача проведения однофакторного дисперсионного анализа усложняется тем, что при оценке результатов механических испытаний материалов исследователю необходимо априорно, но при этом обоснованно, выбрать наиболее весомый, значимый фактор и уже по одному выбранному фактору провести сравнительный анализ. Задача обоснования выбора фактора актуальна в случае, когда для сокращения или оптимизации времени статистической обработки данных (не в ущерб объективности результатов анализа) требуется провести именно однофакторный дисперсионный анализ и из множества факторов, влияющих на результат, выбрать только один, оказывающий наибольшее определяющее влияние.

В общем случае, если в результате предварительного анализа выявлено, что одновременно несколько факторов являются равнозначными по своему влиянию на оцениваемый результат (или таковым будет совместное влияние факторов), то все эти факторы должны быть учтены при обязательном многофакторном анализе, проведение которого будет обосновано. В результате предварительного анализа при необходимости может быть показана доля влияния (значимость) на оценку характеристик каждого отдельного фактора. В таком случае перед проведением дисперсионного анализа результатов механических испытаний материалов необходимо решить задачу по обоснованному выбору минимального числа факторов (например, одного), имеющих наиболее значимое влияние на оценку результатов данного исследования.

Рассмотрим применение однофакторного дисперсионного анализа на примере сравнительной оценки результатов круговых межлабораторных испытаний на растяжение стандартных образцов типового полуфабриката (лист) конструкционного алюминиевого сплава (табл. 2). В качестве характеристики X в рассматриваемом примере выберем предел прочности при растяжении – одну из основных характеристик конструкционного материала. Пусть в круговых испытаниях принимали участие пять различных лабораторий ($p = 5$) и каждая лаборатория испытывала серию из 10 стандартных образцов ($g = 10$).

Таблица 2

Результаты испытаний на растяжение

Условный номер образца ($i = 1, \dots, 10$)	Значения предела прочности при растяжении σ_b , МПа, полученные j -м участником ($j = 1, \dots, 5$)				
	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5
1	465	460	470	465	445
2	470	460	470	465	420
3	470	460	465	465	395
4	465	460	470	465	395
5	470	460	465	465	440
6	455	445	455	450	410
7	460	445	455	455	395
8	460	445	455	450	435
9	455	445	455	450	445
10	460	445	455	455	395
Групповое среднее значение	464	454	463	460	418

Для оценки равенства групповых средних значений в первую очередь определяем суммы квадратов наблюдаемых значений оцениваемой характеристики, полученных лабораториями-участниками при проведении испытаний:

$$P_1 = 2148625, P_2 = 2061700, P_3 = 2144150, P_4 = 2111875, P_5 = 1747475,$$

и суммы наблюдаемых значений оцениваемой характеристики j -й лаборатории при проведении испытаний:

$$P_1 = 4635, P_2 = 4540, P_3 = 4630, P_4 = 4595, P_5 = 4175$$

и в соответствии с уравнением (2) определяем общую сумму квадратов отклонений экспериментальных значений предела прочности от общего среднего значения:

$$S_{\text{общ}} = 10213825 - (22575)^2/50 = 21213.$$

Далее в соответствии с выражением (4) определяем факторную сумму квадратов отклонений групповых средних значений от общего среднего значения в качестве характеристики разброса значений между участниками (межгрупповое рассеяние):

$$S_{\text{факт}} = 10207638 - (22575)^2/50 = 15025.$$

Затем находим остаточную сумму квадратов отклонений значений участника от своего группового среднего значения в качестве характеристики внутригруппового рассеяния:

$$S_{\text{ост}} = 21213 - 15025 = 6188.$$

На следующем этапе с помощью выражений (9) вычисляем факторную и остаточную дисперсии:

$$S_{\text{факт}}^2 = \frac{15025}{4} = 3756; S_{\text{ост}}^2 = \frac{6188}{40} = 155.$$

Далее из соотношения (10) определяем $F_{\text{набл}}$:

$$F_{\text{набл}} = \frac{3756}{155} = 24,3.$$

Критическое значение распределения Фишера для заданного числа степеней свободы (объема испытаний $g = 10$, количества участвующих лабораторий $p = 5$) и уровня значимости $\alpha = 0,01$ в соответствии с работой [10] равно $F_{\text{кр}} = 3,83$.

Поскольку в данном примере $F_{\text{набл}} > F_{\text{кр}}$, то различия межгрупповых средних значений предела прочности, полученных участниками круговых испытаний, являются значимыми, т. е. с вероятностью 99 % результаты испытаний одного или нескольких участников являются сомнительными или рассматриваемые результаты испытаний (экспериментальные значения предела прочности алюминиевого сплава) не являются однородными.

При исключении из анализа данных участника L_5 , которые являются причиной неоднородности в рассматриваемом примере, получаем

$$F_{\text{набл}} = \frac{192}{59} = 3,2 \text{ и } F_{\text{кр}} = 4,51,$$

т. е. $F_{\text{набл}} < F_{\text{кр}}$, следовательно, различия между групповыми средними значениями оставшихся четырех участников с вероятностью 99 % являются незначительными.

Для данного примера уже по групповым средним значениям экспериментальных данных видно, что результаты испытаний участника под номером 5 существенно отличаются от остальных результатов, но на практике (при большом количестве участников) при неочевидных отличиях между средними значениями сложно сразу и объективно определить результаты какого (каких) из участников являются причиной

такой неоднородности. Кроме того, еще сложнее объективно оценить однородность экспериментальных данных по значениям их групповых дисперсий или одновременно по значениям дисперсий и среднему значению.

В общем случае, когда сомнительные результаты участника неочевидны, достаточно повторять несложный расчет дисперсионного анализа с последовательным исключением одного из участников до тех пор, пока рассматриваемая совокупность данных не станет однородной с заданной вероятностью. Если из общей совокупности последовательно исключены несколько участников, следующим шагом является проверка гипотезы о возможности объединения, т. е. однородности экспериментальных данных для совокупности данных, исключенных участников, факторов и т. д. В случае если ряд исключенных из общей совокупности участников (данных) является однородным между собой, то целесообразно провести дополнительный анализ (например, с помощью регрессионного анализа) по выявлению причин или отличительных признаков этих данных от общей совокупности.

Таким образом, применяя метод дисперсионного анализа с помощью последовательной группировки факторов по принципу их однородности (по дисперсии и среднему значению), с заданной вероятностью можно проводить контроль экспериментальных данных и в итоге по результатам испытаний получать объективную оценку характеристик материалов.

Заключения

Основной задачей при проведении любых испытаний является получение объективной оценки исследуемых характеристик, в том числе и уровней свойств материала (полуфабриката). Поскольку испытания в большинстве случаев проводятся на нескольких сериях образцов, то для получения объективной оценки результатов испытаний необходимо применять эффективные методы анализа независимых совокупностей (групп) экспериментальных данных.

Дисперсионный анализ является одним из простых методов статистической оценки экспериментальных данных, полученных в результате испытаний отдельных серий образцов. При этом серии образцов металлических материалов для испытаний могут быть сформированы, например, из различных плавок, полуфабрикатов или из полуфабрикатов одного типа, но отличающихся геометрическими размерами (например, листы или плиты различной толщины), заводом-изготовителем, режимом термообработки и т. д.

Однофакторный дисперсионный анализ может быть применен в случае, когда проводятся испытания нескольких серий образцов, в результате которых необходимо оценить не только обобщенные оценки уровней свойств физико-механических характеристик, но и провести сравнение экспериментальных данных, полученных в разных лабораториях – например, при круговых испытаниях, или оценить влияние на уровень свойств одного из наиболее значимых факторов.

Рассмотренный в данной статье пример применения дисперсионного анализа по оценке результатов испытаний на растяжение идентичных образцов алюминиевого сплава, проведенных несколькими лабораториями, показывает, что с помощью последовательной группировки факторов по принципу их однородности (по дисперсии и среднему значению) с заданной вероятностью можно проводить объективный контроль экспериментальных данных, а наряду с применением известных статистических критериев (например, с помощью критерия Граббса) исключать из дальнейшего анализа и расчетов сомнительные результаты и в итоге обеспечивать получение объективной оценки характеристик материалов и повышение точности расчетов на прочность.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н., Подживотов Н.Ю., Луценко А.Н. О необходимости создания единого информационно-аналитического центра авиационных материалов РФ // *Проблемы машиностроения и автоматизации*. 2019. № 3. С. 28–34.
3. Каблов Е.Н., Гриневич А.В., Ерасов В.С. Характеристики прочности металлических авиационных материалов и их расчетные значения // *75 лет. Авиационные материалы*. М.: ВИАМ, 2007. С. 370–379.
4. Митраков О.В., Яковлев Н.О., Якушева Н.А., Гриневич А.В. Особенности разрушения стали 20ХГСН2МФА-ВД при испытании на вязкость разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 49–56. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-49-56.
5. Димитриенко Ю.И., Губарева Е.А., Сборщиков С.В., Ерасов В.С., Яковлев Н.О. Численное моделирование и экспериментальное исследование деформирования упругопластических пластин при смятии // *Математическое моделирование и численные методы*. 2015. № 1 (5). С. 67–82.
6. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Ястребов А.С. Прогнозирование прочностных и деформационных характеристик материалов при испытаниях на растяжение и ползучесть // *Материаловедение*. 2019. № 2. С. 3–8.
7. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Петрова А.П. Сравнение нормативных баз различных стран по испытанию клеевых соединений материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2014. № 7. С. 2–8.
8. Гриневич А.В., Лаптев А.Б., Скрипачев С.Ю., Нужный Г.А. Матрица прочностных характеристик для оценки предельных состояний конструкционных металлических материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74.
9. Гриневич Д.В., Яковлев Н.О., Славин А.В. Критерии разрушения полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
10. Яковлев Н.О., Гуляев А.И., Крылов В.Д., Шуртаков С.В. Микроструктура и свойства конструкционных композиционных материалов при испытании на статическую межслоевую трещиностойкость // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2016. № 1 (19). Ст. 09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 07.02.2022).
11. Махсидов В.В., Яковлев Н.О., Ильичев А.В. и др. Определение деформации материала конструкции из ПКМ с помощью интегрированных оптоволоконных сенсоров // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2016. Т. 22. № 3. С. 402–413.
12. Яковлев Н.О., Гриневич Д.В., Мазалов П.Б. Математическое моделирование напряженно-деформированного состояния при сжатии сетчатой конструкции, синтезированной методом селективного лазерного сплавления // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Естественные науки*. 2018. № 6 (81). С. 113–127.
13. Подживотов Н.Ю. Экспресс-метод сравнительной оценки уровней свойств материалов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 10 (82). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-111-124.
14. Подживотов Н.Ю. Об оптимизации подхода к обоснованию минимального объема испытаний авиационных конструкционных материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2021. № 1. С. 28–35.
15. Коновалов В.В., Дубинский С.В., Макаров А.Д., Доценко А.М. Исследование корреляционных зависимостей между механическими свойствами авиационных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-40-46.

16. Ерасов В.С., Автаев В.В., Орешко Е.И., Яковлев Н.О. Преимущества «жесткого» нагружения при испытаниях на статическое и повторно-статическое растяжение // Труды ВИАМ. 2018. № 9 (69). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-92-104.
17. Пачурин Г.В., Гущин А.Н., Галкин В.В., Пачурин В.Г. Теоретические основы повышения эксплуатационной долговечности штампованных металлоизделий: учеб. пособие. Н. Новгород: НГТУ, 2006. 176 с.
18. Степнов М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: справочник. М.: Машиностроение, 1985. 232 с.
19. Гмурман В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике: учеб. пособие для студентов вузов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1979. 400 с.

References

1. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.
2. Kablov E.N., Podzhivotov N.Yu., Lutsenko A.N. On the need to create a unified information and analytical center for aviation materials of the Russian Federation. *Problemy mashinostroyeniya i avtomatizatsii*, 2019, no. 3, pp. 28–34.
3. Kablov E.N., Grinevich A.V., Erasov V.S. Characteristics of the strength of metallic aviation materials and their calculated values. 75 years. *Aviation materials*. Moscow: VIAM, 2007, pp. 370–379.
4. Mitrov O.V., Yakovlev N.O., Yakusheva N.A., Grinevich A.V. Destruction features of steel 20XГЧН2МФА-БД during the fracture toughness test. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 49–56. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-49-56.
5. Dimitrienko Yu.I., Gubareva E.A., Sborshchikov S.V., Erasov V.S., Yakovlev N.O. Numerical modeling and experimental study of deformation of elastoplastic plates under collapse. *Matematicheskoye modelirovaniye i chislennyye metody*, 2015, no. 1 (5), pp. 67–82.
6. Oreshko E.I., Erasov V.S., Yastrebov A.S. Prediction of strength and deformation characteristics of materials during tensile and creep tests. *Materialovedenie*, 2019, no. 2, pp. 3–8.
7. Yakovlev N.O., Erasov V.S., Petrova A.P. Comparison of the normative bases of various countries for testing adhesive joints of materials. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2014, no. 7, pp. 2–8.
8. Grinevich A.V., Laptev A.B., Skripachev S.Yu., Nuzhnyj G.A. Matrix strength characteristics for the assessment of limit states of structural metallic materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 67–74. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-67-74.
9. Grinevich D.V., Yakovlev N.O., Slavin A.V. The criteria of the failure of polymer matrix composites (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 11. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: February 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
10. Yakovlev N.O., Gulyaev A.I., Krylov V.D., Shurtakov S.V. Microstructure and properties of structural composite materials during testing for static interlayer crack resistance. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2016, no. 1 (19), paper no. 09. Available at: <http://www.materialsnews.ru> (accessed: February 7, 2022).
11. Makhosidov V.V., Yakovlev N.O., Ilichev A.V. et al. Determination of the deformation of the material of a PCM structure using integrated fiber-optic sensors. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii*, 2016, vol. 22, no. 3, pp. 402–413.
12. Yakovlev N.O., Grinevich D.V., Mazalov P.B. Mathematical modeling of the stress-strain state in compression of a mesh structure synthesized by the method of selective laser fusion. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Bauman. Ser.: Natural sciences*, 2018, no. 6 (81), pp. 113–127.
13. Podzhivotov N.Yu. Express method of a comparative assessment properties levels of materials. *Trudy VIAM*, 2019, no. 10 (82), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-10-111-124.

14. Podzhivotov N.Yu. On the optimization of the approach to substantiation of the minimum volume of testing of aviation structural materials. Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik, 2021, no. 1, pp. 28–35.
15. Konovalov V.V., Dubinskiy S.V., Makarov A.D., Dotsenko A.M. Research of correlation dependencies between mechanical properties of aviation materials. Aviacionnye materialy i tehnologii, 2018, no. 2 (51), pp. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-40-46.
16. Erasov V.S., Avtaev V.V., Oreshko E.I., Yakovlev N.O. Strain-controlled testing advantages at static tension and repeated-static tension. Trudy VIAM, 2018, no. 9 (69), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-92-104.
17. Pachurin G.V., Gushchin A.N., Galkin V.V., Pachurin V.G. Theoretical foundations for increasing the operational durability of stamped metal products: textbook. Nizhny Novgorod: NSTU, 2006, 176 p.
18. Stepnov M.N. Statistical methods for processing the results of mechanical tests: a reference book. Moscow: Mashinostroenie, 1985, 232 p.
19. Gmurman V.E. Guide to solving problems in probability theory and mathematical statistics: textbook for students of higher educational institutions. 3rd ed., rev. and add. Moscow: Vysshaya shkola, 1979, 400 p.

Информация об авторах

Подживотов Николай Юрьевич, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Nikolay Yu. Podzhivotov, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.05.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.05.2022.

The article was submitted 24.05.2022; approved and accepted for publication after reviewing 25.05.2022.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ВИАМ – ВЕДУЩИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР В ОБЛАСТИ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Российским морским регистром судоходства, филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



УЛЬЯНОВСКИЙ
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР



Разработка технологий и производство полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

ГЕЛЕНДЖИКСКИЙ
ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ИМ. Г.В. АКИМОВА



Единственный в России соответствующий международным стандартам центр климатических испытаний материалов, средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

ВОСКРЕСЕНСКИЙ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов для безэховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru



ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА



ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ
(ЭПОКСИДНЫЕ, ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ,
ЦИАНЭФИРНЫЕ, КРЕМНИЙОРГАНИ-
ЧЕСКИЕ, НЕОРГАНИЧЕСКИЕ,
КЕРАМООБРАЗУЮЩИЕ)
И КЛЕЕВ КОНСТРУКЦИОННОГО
И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Производственные
мощности

25 000 кг полимерных связующих
в год

3 000 кг клеев
в год

Ведется разработка новых современных связующих (полиимиды, бензоксазины, бисмалеинимиды).



Выпускаемые материалы применяются в различных изделиях авиационной техники.



ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

■ полимерные связующие: ВСЭ-20, ВСЭ-21, ВСЭ-28, ВСЭ-33, ВСЭ-39, ТКС, ФН, ЭДТ-69Н, ЭНФБ-2М, БМК-5, РСФ-250;
■ клеи: ВК-15, ВК-15М, ВК-18, ВК-20, ВК-20М, ВК-53М, ВК-58, ВКП-11, ВКР-86.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

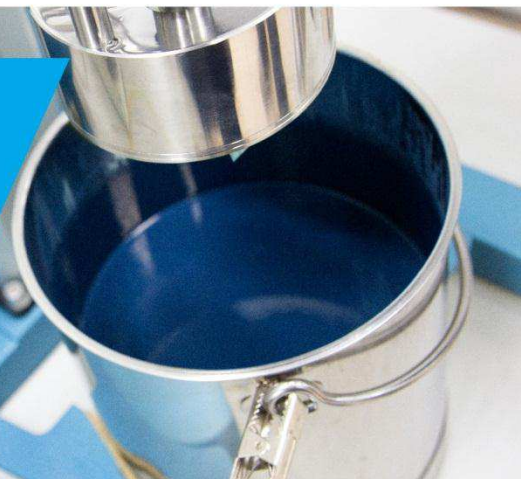
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ



ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
СОВРЕМЕННОМ ОБОРУДОВАНИИ
ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ИМПОРТНОГО
ПРОИЗВОДСТВА. РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР
И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ СИСТЕМ
ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ



Производственные
мощности

40 000 кг эмалей
в год
200 кг грунтовок
в год

300 кг шпатлевок
в год
200 кг антикоррозионных составов и паст
в год



ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- разработку рецептур, технологий изготовления и применения лакокрасочных материалов;
- фторполиуретановые эмали ВЭ-69, ВЭ-69К, ВЭ-76К;
- фторопластовые эмали ВЭ-46, ВЭ-46К, ФП-566, лак ФП-5182М;
- кремнийорганические эмали КО-856, КО-5189, ВЭ-77, грунтовка КО-0170, шпатлевка КО-0067;
- эрозионностойкие эмали ВЭ-62, ВЭ-62М;
- составы для защиты сварных нахлесточных соединений ПСП-2М (при сварке деталей из алюминиевых сплавов), КСП- (при сварке стальных деталей);
- теплоотражающая эмаль ВЭ-72.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



ПОСТОЯННЫЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ МАГНИТЫ
СИСТЕМЫ РЗМ–Fe–Co–В С РАЗЛИЧНЫМ
УРОВНЕМ ТЕМПЕРАТУРНОГО
КОЭФФИЦИЕНТА ИНДУКЦИИ, В ТОМ ЧИСЛЕ
С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ,
А ТАКЖЕ БЛИЗКИМ К НУЛЮ.
КОЛЬЦЕВЫЕ МАГНИТЫ
С РАДИАЛЬНОЙ ТЕКСТУРОЙ.



ФГУП «ВИАМ» – единственный производитель термостабильных кольцевых магнитов
с радиальной текстурой системы Pr–Dy–Fe–Co–В.

Производственные мощности

5 000 шт. в год

МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ Pr–Dy–Fe–Co–В



ПРИМЕНЕНИЕ:

■ датчики момента навигационных систем (гироскопы, акселерометры).

ПРЕИМУЩЕСТВА:

- высокая стабильность магнитных свойств в широком температурном диапазоне (-60÷+80°C);
- изготовление цельных кольцевых магнитов с радиальной текстурой по чертежам заказчика.

Магнит	ТКИ, %/°C (-60÷120°C)	Остаточная индукция B_r , Тл	Коэрцитивная сила, кА/м	
			по намагниченности H_{cj}	по индукции H_{dB}
Цилиндрический с аксиальной или диаметральной текстурой (ТУ1-595-35-1582-2016)	0±0,005	0,95	950	600
Кольцевой с радиальной текстурой (ТУ1-595-35-1583-2016)	0±0,005	0,95	950	600

ВИАМ ПРЕДЛАГАЕТ:

- кольцевые магниты с радиальной текстурой из термостабильного магнитного материала;
- цилиндрические магниты с аксиальной или диаметральной текстурой из термостабильного магнитного материала.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.виам.рф; www.viam.ru



МОДЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ИЗ ВОСКА ДЛЯ ЛИТЬЯ ДЕТАЛЕЙ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА
ФГУП «ВИАМ» С УЛУЧШЕННЫМИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
ОБЕСПЕЧИТ ИМПОРТОНЕЗАВИСИМОСТЬ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ БЕЗОПАСНОСТЬ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ
ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ.



Производственные мощности

до **60 000** кг модельных композиций
в год



Свойства	Значения свойств для композиции		
	ВИАМ МК-1	ВИАМ МК-2	ВИАМ МК-Л (для ЛПС)
Температура каплепадения, °С	80–90	85–95	60–70
Теплоустойчивость, °С	40	45	35
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	6,5	7,5	4,5
Массовая доля золы, %	0,05	0,05	0,05

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ppf; www.viam.ru



УЛЬЯНОВСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР



УНТЦ

ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.

ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

20 000

листов стекло- и
органопластиков
в год

33 000

пог.м препрегов и
семипрепрегов
в год

3500 кг

полимерных
связующих
в год

50 м²

композитной
оснастки
в год

238

единиц технологического
и исследовательского
оборудования

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



УНТЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих (эпоксидных, фенольных и др.);
- заготовки листового конструкционного стеклопластика ВПС-53К;
- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерное связующее (ЭДТ-69Н, ВФТ, УП-2227Н и др.);
- листовой органопластик ВКО-19;
- формообразующая оснастка из ПКМ (с рабочей температурой до 180°C);
- листовой органопластик Органит 11ТЛ;
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru

www.виам.рф; www.viam.ru; untc.viam.ru



ВОСКРЕСЕНСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ



ВЭТЦ

УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР ПО ОБРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЯ И БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, С ЗАМКНУТЫМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ ПРОИЗВОДСТВА.

НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПЛОЩАДЯХ ВЭТЦ ВИАМ ТАКЖЕ СОЗДАНЫ УЧАСТКИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

29 тонн/год бериллийсодержащие стали и сплавы

209 единиц технологического и исследовательского оборудования

10 тонн/год препреги ПКМ

7700 м²

площадь производственных помещений

13 производственных участков



ВЭТЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- изготовление пластин и дисков бериллиевых герметичных, фольги бериллиевой вакуум-плотной радиационно-прозрачной повышенной чистоты толщиной от 10 мкм; паяных бериллиевых окон для рентгеновской техники; полуфабрикатов и изделий из бериллия по чертежам заказчика;
- нанесение гальванических и комплексных защитных покрытий на изделия из бериллия;
- выплавку сплавов ВНС-32 и 97НЛ-ВИ, алюминий-бериллиевой лигатуры АБ-1 и АБ-2, медно-бериллиевой лигатуры МБ-1 и МБ-2;
- изготовление прутков диаметром 12–60 мм из жаропрочной бериллийсодержащей коррозионностойкой стали марки ВНС-32-ВИ, ленты из бериллийсодержащего сплава 97НЛ-ВИ;
- изготовление клеев и клеевых связующих: ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСК-14-2МР, ВСК-14-2М, ВСВ-43, ВСЭ-34, ВСЭ-37, ВСЭ-33, ВПБ-45, ВСЭ-39, РСФ-250, ВСК-14-3, ВСК-14-4М;
- изготовление препрегов ПКМ шириной 300 мм и 1000 мм: ПУ-4э-2м, СТ-ВПС-33, ЭНФБ-2М, СТП-97с, СТ-69Н, СТ-69Н-14;
- изготовление углеродных тканых наполнителей полотняного и саржевого переплетения шириной 1000 мм для ПКМ: ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-3, ВТкУ-2.200Т;
- изготовление котонизированного льняного волокна, целлюлозного волокна, химическая модификация целлюлозы, формирование сверхлегких смесевых материалов на основе кварцевого и базальтового волокон с применением котонизированного льняного волокна, приготовление и иглопробивная обработка смеси высокотемпературных оксидных волокон и котонизированного льняного волокна, изготовление прекурсоров оксида циркония ОХЦ-В, оксида алюминия.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.виам.рф; www.viam.ru; vetc.viam.ru



ГЕЛЕНДЖИКСКИЙ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ВИАМ ИМ. Г.В. АКИМОВА



ГЦКИ ВИАМ

ЕДИНСТВЕННЫЙ В РОССИИ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ, ПОЗВОЛЯЮЩИЙ
В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО КЛИМАТА ПРОВОДИТЬ
КОМПЛЕКСНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ,
ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ И ИЗДЕЛИЙ,
А ТАКЖЕ ОТРАБОТКУ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ
ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ
И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ.



Основные показатели
ГЦКИ ВИАМ:

2118 м²

площадь лабораторно-
исследовательского
корпуса

>100

единиц высокоточного
измерительного и испыта-
тельного оборудования

1100 м²

площадь атмосферного
испытательного полигона

200 м²

площадь
силового пола

По климатическим признакам центр расположен в зоне умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГОСТ 16350) и повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039, С3 по ISO 9223).

Лабораторные исследования:

	Прочностные испытания	
	Методы неразрушающего контроля	
	Металлография	
	Электрохимия и исследование покрытий	
	Искусственный климат	
	Испытания при отрицательных температурах и тепловом ударе	
	Температурные испытания	
	Аналитическая лаборатория	

Атмосферный испытательный полигон:

Открытая площадка – до 10000 образцов одновременно	
Площадка под навесом – до 1000 образцов одновременно	
Силовой пол с нагрузкой до 500 МПа	
Площадка для испытаний узлов и конструкций – 288 м²	
Испытания при одновременном воздействии климатических факторов и статических, динамических, в том числе циклических, нагрузок	
Метеостанция СКМП-2, работающая в непрерывном автоматическом режиме	

ГЦКИ ПРЕДЛАГАЕТ:

- комплексные испытания на коррозию, старение и биоповреждения металлических и полимерных материалов и конструкций в условиях атмосферы приморского климата, в том числе при воздействии статических и динамических нагрузок, а также в морской среде;
- изучение, отработку способов и средств защиты от коррозии и старения, определение стойкости конструкций и изделий из металлических и неметаллических материалов к воздействию коррозии, старения – для обоснования возможности использования их в изделиях перспективной техники;
- исследования по установлению обоснованных сроков службы с учетом климатических районов эксплуатации изделий.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.pф; www.viam.ru; gcki.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.



ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru