

№3
(121)
2023

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

№ 3 (121) март 2023

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:

Демонис И.М.	канд. техн. наук
Кокорин В.Н.	докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)
Кондрашов С.В.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
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)
Райтер Г.	докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)
Старцев В.О.	докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)
Стороженко П.А.	академик 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

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),
реферативно-информационную базу данных RSCI (Russian Science Index на платформе Web of Science)
Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association).
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

CONTENTS

Полимерные материалы

Капустянская М.А., Мишуров К.С., Студенов И.Г. Область применения и физико-механические свойства фенольного пенопласта марки ФК-20

3

Композиционные материалы

Зеленина И.В., Валуева М.И., Начаркина А.В., Куршев Е.В. Структура и свойства высокотемпературного углепластика на основе полиимидного связующего

13

Старков А.И., Куцевич К.Е., Петрова А.П., Антюфеева Н.В. К вопросу о выборе температурно-временного режима отверждения препрега углепластика КМКУ-6.80.СУТ49(С) на основе клеевого связующего пониженной горючести

29

Савицкий Р.С., Судьин Ю.И. Оценка влияния антиадгезионного состава на свободную поверхностную энергию углепластиков

39

Савицкий Р.С., Галиуллин А.Р., Мانتусова О.Ю., Вешкин Е.А. Оценка влияния времени хранения препрега на коробление и свойства ПКМ на его основе

48

Валеев Р.А., Пискорский В.П., Королев Д.В., Моргунов Р.Б. Оптимизация содержания кобальта как способ температурной стабилизации редкоземельных магнитов

58

Диков И.А., Яковлева С.И., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю. Классификация дефектов в 2D-армированных полимерных композиционных материалах (обзор)

67

Polymer materials

Kapustianskaia M.A., Mishurov K.S., Studenov I.G. Application area and physical and mechanical properties of phenol-rubber foam plastic grade FK-20

Composite materials

Zelenina I.V., Valueva M.I., Nacharkina A.V., Kurshev E.V. Structure and properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastic based on polyimide binder

Starkov A.I., Kutsevich K.E., Petrova A.P., Antufeeva N.V. Development of temperature and time curing regime for prepregs based on adhesive binder with reduced flammability

Savitskiy R.S., Sudin Yu.I. Evaluation of the effect of antiadhesion composition on the free surface energy of carbon fiber-reinforced plastics

Savitskiy R.S., Galiullin A.R., Mantusova O.Yu., Veshkin E.A. Valuation of the effect of prepreg storage time on warping and PCM properties based on it

Valeev R.A., Piskorsky V.P., Korolev D.V., Morgunov R.B. Optimization of the cobalt content as a way of temperature stabilization of rare earth magnets

Dikov I.A., Yakovleva S.I., Boychuk A.S., Chertishchev V.Yu. Defect classification for 2D fiber-reinforced composites (review)

Бурковская Н.П., Севостьянов Н.В. **Металлокерамические композиционные материалы для подшипников скольжения (обзор)**

84 *Burkovskaya N.P., Sevostyanov N.V. Cermets for plain bearings (review)*

Гуляев И.Н., Павловский К.А. **Высокомодульные углепластики для изделий гражданской авиационной техники (обзор)**

95 *Gulyaev I.N., Pavlovskiy K.A. High modulus carbon plastics for civil aviation equipment (review)*

Испытания материалов

Material tests

Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. **Кинетика химической реакции образования силэтилена из метилсилана при температурах до 2100 К**

107 *Sidorov D.V., Kirilin A.D., Schavnev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Kinetic for chemical reaction producing silaethylene from methylsilane at temperatures up to 2100 K*

Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Демин С.А. **Аналитический контроль химического состава гальванических электролитов никелирования методом АЭС ИСП и МС ИСП**

117 *Dvoretskov R.M., Karachevtsev F.N., Demin S.A. Analytical control of the chemical composition of galvanic electrolytes of nickel plating by the ICP AES and ICP MS methods*

Старцев В.О., Варданыан А.М. **Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 2. Сравнение результатов натурных и лабораторных испытаний**

132 *Startsev V.O., Vardanyan A.M. Influence of external influences on the coefficient linear thermal expansion of carbon fiber plastics. Part 2. Comparison of the results of full-scale and laboratory climatic tests*

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-3-12

**ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФЕНОЛЬНОГО ПЕНОПЛАСТА МАРКИ ФК-20***М.А. Капустянская¹, К.С. Мишуров¹, И.Г. Студенов¹*

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

Аннотация. Проведены исследования основных физико-механических свойств фенольного пенопласта марки ФК-20 на основе продуктов совмещения нитрильных каучуков с фенолоальдегидными олигомерами. Данный пенопласт используется в качестве теплостойкого конструкционного заполнителя трехслойных конструкций и изготовления различных конструкционных элементов. Показаны результаты исследования микроструктуры пенопласта марки ФК-20 и влияние воздействия повышенной температуры на значения его предела прочности при сжатии. Установлено, что пенопласт работоспособен при температуре 120 °С.

Ключевые слова: пенопласт, композиционный материал, полимер, микроструктура, каучук, фенолоальдегидные олигомеры

Для цитирования: Капустянская М.А., Мишуров К.С., Студенов И.Г. Область применения и физико-механические свойства фенольного пенопласта марки ФК-20 // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-3-12.

Scientific article

**APPLICATION AREA AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES
OF PHENOL-RUBBER FOAM PLASTIC GRADE FK-20***М.А. Kapustianskaia¹, K.S. Mishurov¹, I.G. Studenov¹*

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 main physical and mechanical properties of FK-20 phenolic foam based on the products of combination of nitrile rubbers with phenolic aldehyde oligomers have been studying. This foam use as a heat-resistant structural filler for three-layer structures and the manufacture of various structural elements. The results of the study of the microstructure of the foam plastic grade FK-20 and the effect of elevated temperature on the values of its compressive strength are shown. It is established that the foam is efficient at a temperature of 120 °C.

Keywords: foam plastic, composite material, polymer, microstructure, rubber, phenolic aldehyde oligomers

For citation: Kapustianskaia M.A., Mishurov K.S., Studenov I.G. Application area and physical and mechanical properties of phenol-rubber foam plastic grade FK-20. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-3-12.

Введение

В настоящее время полимерные материалы являются одними из самых востребованных в мире. За последние 70 лет спрос на них вырос практически в 200 раз. Ежегодно проводится множество научных исследований по разработке и усовершенствованию способов синтеза новых полимеров, развиваются технологии, позволяющие

получать полимерные материалы с уникальной комбинацией характеристик [1]. Благодаря своим высоким прочностным свойствам и улучшенным механическим показателям, а также весовой эффективности и возможности модифицирования они нашли применение в таких областях, как промышленное и гражданское строительство, авиация, машиностроение, ядерная техника, космонавтика, и в других сферах [2]. Для материалов также важно обеспечить не только высокие показатели конструкционных свойств, но и сохранять их в широком интервале температур [3]. Полимерные материалы с успехом справляются и с этой задачей [4].

Особое место занимают газонаполненные (вспененные, ячеистые, теплоизоляционные) пластмассы, основу которых составляют полимерные материалы, а заполнителем является газ [5]. Использование данных материалов позволяет снизить массу конструкции при сохранении высокой прочности [6]. Их применяют не только в качестве легких заполнителей, но и как материал для фильтрации и сепарации жидкостей и газов [7].

Среди газонаполненных пластмасс выделяют пеноматериалы на основе фенолформальдегидных олигомеров. С каждым годом они находят все более широкое применение благодаря низкой стоимости и массовой доступности, а также за счет таких важных характеристик, как огнестойкость, механическая и ударная прочность, малая плотность и высокие показатели теплостойкости [2, 8].

В последние десятилетия в авиационной промышленности широко востребованы фенолокаучуковые пенопласты, получаемые взаимодействием фенолоальдегидных смол с нитрильным эластомером. При этом одновременно происходят два процесса: вспенивание частично отвержденных фенолформальдегидных олигомеров и перевод их в неплавкое состояние с помощью подведенного тепла снаружи (извне) [9]. Данные материалы полностью удовлетворяют жестким требованиям, предъявляемым к материалам для авиационной и космической техники, которые должны обладать весовой эффективностью, надежностью, выносливостью, термостойкостью, стойкостью к коррозии и способностью работать в условиях силового воздействия [7, 10, 11]. Это объясняется высокими требованиями к безопасности в авиации, где даже малейшая неисправность может привести к деструкции всего изделия [12].

В связи с интенсивным развитием авиации одним из приоритетных направлений является создание новых и модифицирование уже существующих материалов для авиастроения [13, 14]. В данной статье рассматриваются структура и свойства разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ пенопласта марки ФК-20. Это вспененная, отвержденная композиция на основе фенолформальдегидной смолы и акрилонитрильного каучука, вводимого для придания эластичности пластмассам и увеличения их ударной вязкости, однако стойкость к удару при этом уменьшается [8]. Пластификатор не образует химических связей с полимерной матрицей, внедряясь в ее структуру и ослабляя межмолекулярные взаимодействия, тем самым давая возможность макромолекулам двигаться относительно друг друга [9]. Пенопласт ФК-20 применяют как в качестве силового заполнителя, так и в качестве конструкционного, теплоизоляционного материала. Вследствие достаточно низкого содержания нитрильного каучука данный материал имеет повышенную жесткость, а также высокую стабильность в большом интервале температур. В процессе нагревания он сначала становится вязкотекучим, а при достижении определенной температуры – вспенивается [15].

Материалы и методы

Объектом исследования является пенопласт марки ФК-20 с температурой эксплуатации до 120 °С. Физико-механические свойства данного материала приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства пенопласта марки ФК-20

Свойства		Значения свойств при плотности материала, кг/м ³		
		170	220	100
Прочность при сжатии, МПа, при температуре, °C:				
20		1,3	3,0	0,42
120		1,0	2,6	0,25
Прочность при изгибе, МПа, при температуре 20 °C		2,4	3,6	0,80
Ударная вязкость при изгибе, (кг·Дж)/м ²		0,55	1,2	0,33
Линейная усадка, %, при температуре 120 °C		0,7	0,9	0,4
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), при температуре, °C	–60	0,037	–	0,08
	0	0,044	–	0,05
	+25	0,047	–	0,05
	+50	0,05	–	0,06
	+75	0,053	–	0,06
	+100	0,056	–	0,08
	+125	0,058	–	0,09
	+150	0,061	–	0,011
Коэффициент линейного теплового расширения: $\bar{\alpha} \cdot 10^6$, K ^{–1} , при температуре, °C	–60	46,7	51	43,43
	–40	49,0	55	44,57
	0	43,0	55,3	32,93
	+50	7,3	31	7,94
	+100	10,5	22	13,87
	+150	25,0	19,5	18,78
Температура стеклования, °C		161		
Водопоглощение, %, в течение 24 ч		8	7	10
Горючесть		Самозатухающий		
Дымообразование		Среднедымный (группа III)		

В данной работе использовали следующие методы исследований.

Плотность. Исследования проводили по ГОСТ 15139–69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)» (п. 2).

Предел прочности при сжатии. Исследования осуществляли на испытательной машине Zwick/Roell Z050 по ГОСТ 4651–2014 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие». Температура воздуха в помещении составляла 20±5 °С, относительная влажность 50±10 %. Для определения данного параметра использовали образцы размером 30×30×30 мм. По разнице расчетных длин исходного и испытываемого образцов вычисляли модуль упругости при сжатии.

Предел прочности при изгибе. Исследования проводили на испытательной машине Zwick/Roell Z050 по ГОСТ 18564–2017 «Пластмассы ячеистые жесткие. Метод испытания на статический изгиб». Температура воздуха в помещении составляла 20±5 °С, относительная влажность 50±10 %. Для определения данного параметра использовали образцы размером 120×25×20 мм. По значениям прогиба и нагрузке, которая потребовалась для его получения, вычисляли условный модуль упругости при изгибе пенопласта.

Ударная вязкость при изгибе. Исследования осуществляли по ГОСТ 14359–69 «Пластмассы. Методы механических испытаний. Общие требования». Для определения данного параметра использовали 10 образцов размером 80×10×4 мм. Испытания

проводили при комнатной температуре. По энергии удара маятника, затраченной на разрушение образца, вычисляли удельную ударную вязкость при изгибе.

Линейная усадка. Исследования проводили по ТУ 1-595-10-612-2005 «Пенопласт терморезистивный марок ФК-20, ФК-40, ФК-60 и ФФ» (изменения 1–4). Для определения данного параметра использовали образцы размером 120×15×10 мм, предварительно сняв с поверхности бруска поверхностный слой на глубину не менее 5 мм. Испытания проводили при температуре 120±3 °С в течение 24 ч. По разнице размеров образцов до и после прогрева определяли линейную усадку. За конечный результат принимали среднее арифметическое значение замеров трех образцов.

Коэффициент теплопроводности. Исследования осуществляли по ГОСТ 7076-99 «Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме». Для определения данного параметра использовали образцы пенопласта размером 300×300×20 мм. Испытания проводили в температурном интервале от –60 до +150 °С.

Коэффициент линейного теплового расширения. Исследования проводили по ГОСТ 32618.2-2014 «Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования».

Температура стеклования. Исследования осуществляли по ГОСТ Р 56753-2015 «Определение механических свойств при динамическом нагружении».

Водопоглощение. Исследования проводили по ГОСТ 12020-2018 «Методы определения стойкости к действию химических сред». Для определения данного параметра использовали образцы размером 30×30×30 мм. Выдержку образцов проводили в течение 24 ч при температуре в помещении 20±5 °С.

Горючесть. Исследования осуществляли по ОСТ 1 90094-79 «Полимерные материалы. Метод определения горючести декоративно-отделочных и конструкционных полимерных материалов». Для определения данного параметра использовали образцы размером 305×75×10 мм, испытывая их в вертикальном положении. Воспламенение проводили с нижней кромки образца в течение 60 с. По результатам испытаний образцов пенопласта определяли продолжительность остаточного горения после удаления пламени, наличие и продолжительность горения падающих капель, а также максимальную длину поврежденной части.

Дымообразование. Исследования проводили по ГОСТ 24632-81 «Материалы полимерные. Метод определения дымообразования». Для оценки дымообразующей способности использовали образцы размером 75×75 мм с разной толщиной: 10, 15 и 20 мм. По удельной оптической плотности дыма в объеме камеры при термическом разложении образца определяли дымообразование. Режимы испытаний – пиролиз и горение. В условиях пиролиза на образцы воздействовал только тепловой поток заданной интенсивности, в условиях горения – тепловой поток и пламя пилотной горелки.

Микроструктура (методами световой и электронной сканирующей микроскопии). Исследования проводили по ММ 1.595-12-243-2007 «Методика анализа микроструктуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) с применением сканирующей электронной микроскопии». Для микроструктурных исследований пенопласта марки ФК-20 использовали образцы, вырезанные из плиты по направлению образования пены и из боковой поверхности (торец). Данные образцы приклеивали с помощью токопроводящего клея к держателям образцов для сканирующего электронного микроскопа. Поверхности образцов для выявления тонкой структуры подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке. Для снятия их электрических зарядов при исследовании в сканирующем электронном микроскопе проводили металлизацию

образцов методом магнетронного напыления в вакуумной установке. Микроструктурный анализ пенопласта марки ФК-20 осуществляли на сканирующем электронном микроскопе в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 40$ до $\times 60000$. Фотографирование проведено в помещении при температуре $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности 41 %.

Результаты и обсуждение

Высокие показатели прочностных свойств пенопласта ФК-20 позволяют использовать его в конструкционных изделиях, а пониженный показатель плотности, составляющий $100\text{--}220\text{ кг/м}^3$, – применять в авиационной промышленности, где из него изготавливают легкие конструкционные заполнители крыльев, лопастей винтов летательных аппаратов, винтовентиляторов двигателей, виброударопрочных конструкций [8].

Примером применения пенопласта ФК-20 в авиации являются лопасти несущего винта вертолета смешанной конструкции – металлический лонжерон, хвостовые секции и обшивка выполнены из композиционных материалов (рис. 1).

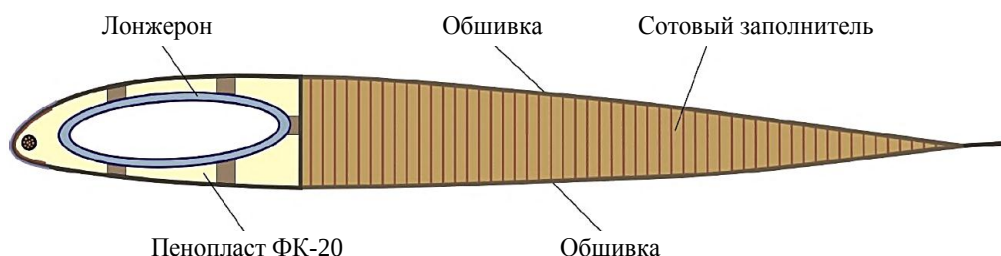


Рис. 1. Поперечное сечение смешанной конструкции лопасти несущего винта вертолета

Носовая часть лопасти состоит из компенсаторов, пенопластового заполнителя ФК-20, обшивки-облицовки и пакета противообледенительной системы. Лонжерон лопасти выполнен в форме трубы из высоколегированной стали. После закалки наружную и внутреннюю поверхности трубы полируют. Затем на этих поверхностях создают наклеп виброударным способом, повышающим сопротивление усталости лонжерона. Лонжерон помещают в каркас из вспененного пенопласта ФК-20, который снаружи покрыт стеклопластиковой обшивкой. К каркасу приклеены хвостовые секции также с обшивками из стеклопластика и сотовым заполнителем.

Пенопласт ФК-20 с коэффициентом теплопроводности $0,05\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и минимальной плотностью 100 кг/м^3 немного уступает по данным показателям промышленным теплоизоляционным материалам, таким, например, как АТМ-3 ($0,038\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$), однако широко используется в качестве утеплителя, а также применяется для строительных сооружений, различных транспортных средств и промышленного оборудования.

Высокая температура стеклования данного материала и способность сохранять свои эксплуатационные свойства в большом интервале температур (от -60 до $+130\text{ }^{\circ}\text{C}$) дает возможность использовать его в строительной, космической и авиационной технике, в вагоностроении и для изготовления холодильной техники. Кроме того, он применяется в регионах с низкими климатическими температурами.

Результаты исследования пенопласта ФК-20 на горючесть и дымовыделение показали, что он по характеристикам относится к самозатухающим, среднедымящим материалам (табл. 2 и 3): при выносе из пламени не горит (продолжительность остаточного горения составляет $0\text{--}1\text{ с}$). Такие показатели горючести и дымообразования позволяют использовать данный пенопласт в качестве материала для пожаробезопасных конструкций.

Таблица 2

Показатели горючести образцов пенопласта марки ФК-20

Толщина образца, мм	Продолжительность экспозиции в пламени горелки, с	Продолжительность остаточного горения (тления), с	Длина обугливания, мм	Продолжительность горения капель, с	Классификация
9,58	60	1	37	0	Самозатухающий
10,03		0	43		
10,34		1	65		

Таблица 3

Показатели дымообразования образцов пенопласта марки ФК-20

Толщина образца, мм	Режим испытания	Удельная оптическая плотность дыма D_2	Удельная оптическая плотность дыма D_4	Максимальная удельная оптическая плотность дыма D_{max}	Допустимое значение
10,2–10,38	Горение	9,7	20	66,3	200
	Пиролиз (тление)	17,3	32	107,7	
14,52–15,24	Горение	16,3	29,7	56	
	Пиролиз (тление)	19,7	38	132,3	
19,55–20,38	Горение	29,3	44	62,7	
	Пиролиз (тление)	19,7	42,3	136	

Результаты испытаний на коррозионную агрессивность показали, что пенопласт ФК-20 не проявляет коррозионной активности по отношению к различным металлам: не вызывает коррозии алюминиевых и магниевых сплавов в непосредственном контакте и в контакте через клей, а также не вызывает коррозии стали в прямом контакте.

Показатель водопоглощения для пенопласта ФК-20 составляет 8 % при плотности материала 220 кг/м^3 и 17 % при плотности 100 кг/м^3 . Из этого следует, что изделия из данного материала необходимо защищать от воздействия водной среды.

Пенопласт может быть переработан в изделие методом фрезерования, в качестве заготовки-полуфабриката используют плиты толщиной не более 100 мм с габаритными размерами, ограниченными применяемой оснасткой для формования.

Методом сканирующей электронной микроскопии проведен анализ микроструктуры пенопласта марки ФК-20. Результаты исследований приведены на рис. 2 и 3.

Микроструктурные исследования образцов из пенопласта ФК-20 показали, что материал состоит из сообщающихся пор размером от 20 до 500 мкм (рис. 2, а–г; рис. 3, а–г); диапазон размеров сохраняется вне зависимости от направления вырезки образцов. Стенки между порами разрушаются с образованием хрупких сколов (рис. 2, д–з; рис. 3, д–з).

Микрофазовая структура матрицы – многофазная и состоит из основной матрицы, в которой хаотично распределены частицы сферической и овальной форм (рис. 2, и–м; рис. 3, и–м). Размеры частиц сферической формы находятся в диапазоне от 100 нм до 1 мкм, а овальной формы – от 1 до 10 мкм.

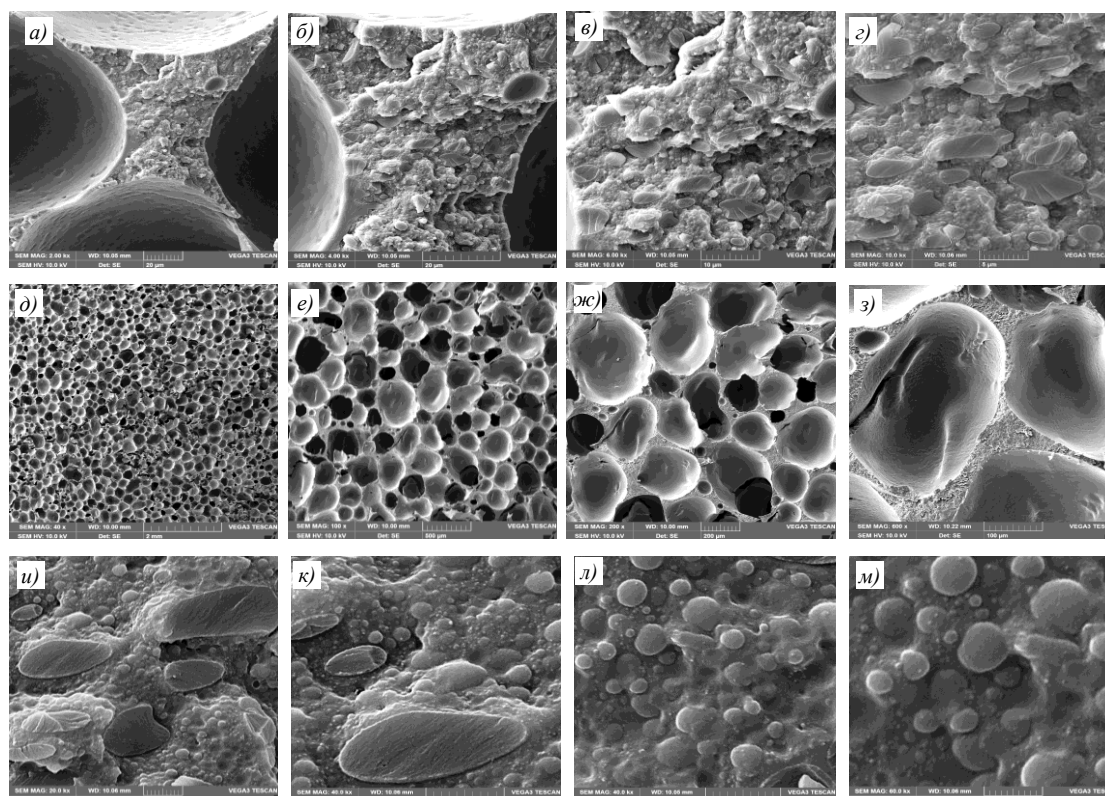


Рис. 2. Микроструктура (*а* – $\times 40$; *б* – $\times 100$; *в* – $\times 200$; *г* – $\times 600$; *д* – $\times 2000$; *е* – $\times 4000$; *ж* – $\times 6000$; *з* – $\times 10000$; *и* – $\times 20000$; *к*, *л* – $\times 40000$; *м* – $\times 60000$) среза пенопласта марки ФК-20 (направление образования пены)

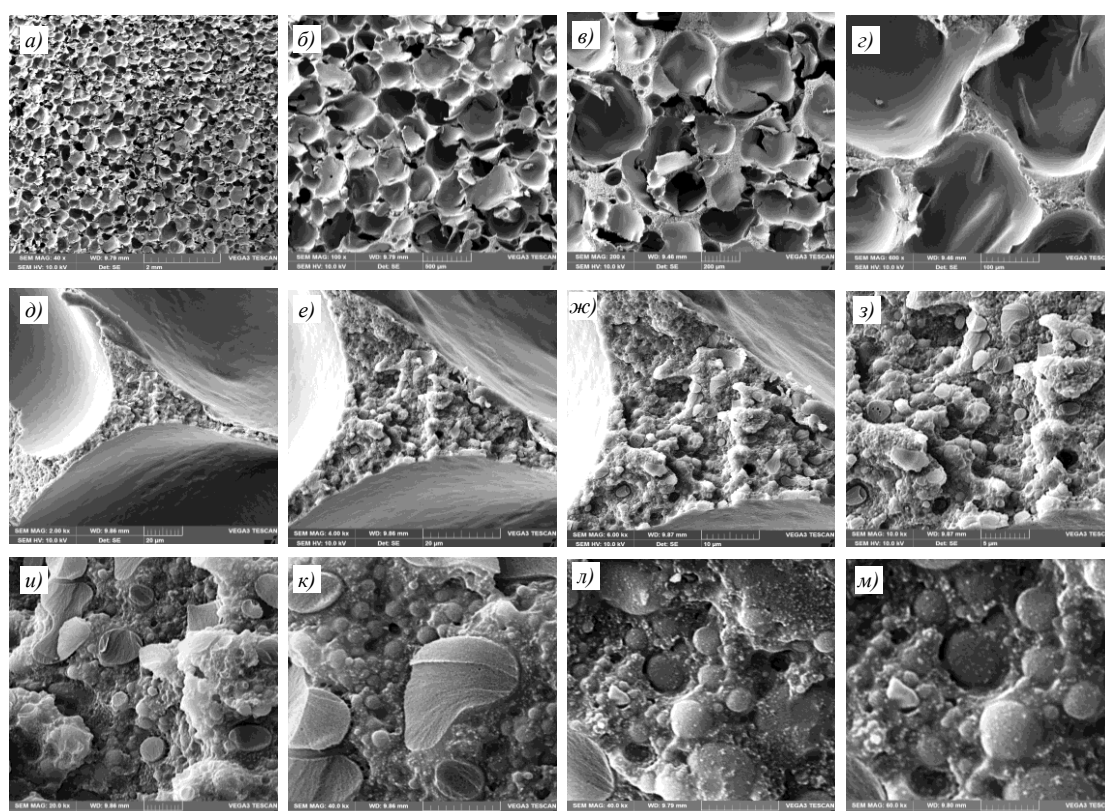


Рис. 3. Микроструктура (*а* – $\times 40$; *б* – $\times 100$; *в* – $\times 200$; *г* – $\times 600$; *д* – $\times 2000$; *е* – $\times 4000$; *ж* – $\times 6000$; *з* – $\times 10000$; *и* – $\times 20000$; *к*, *л* – $\times 40000$; *м* – $\times 60000$) среза пенопласта марки ФК-20 (торцевая сторона)

На рис. 4 и 5 приведены гистограммы распределения пор по размерам и толщине стенок между порами. Средний размер пор составляет 230 мкм, а средняя толщина стенок 32 мкм.

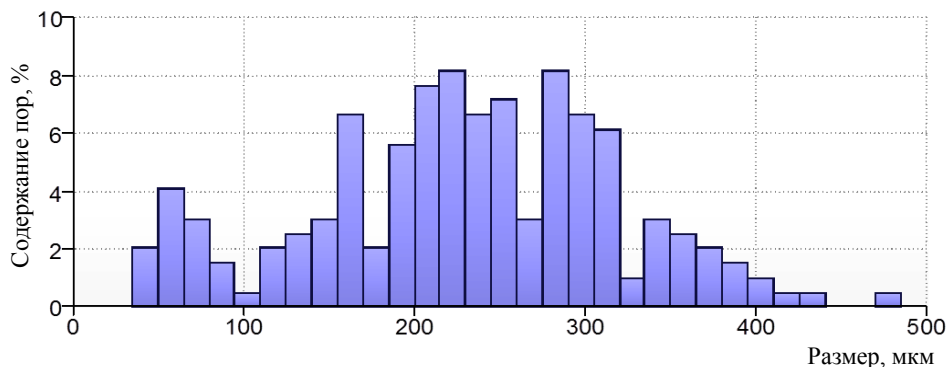


Рис. 4. Гистограмма распределения пор по размерам (диаметр Фере средний): $D_{\min} = 34,8$ мкм, $D_{\text{ср}} = 230$ мкм, $D_{\max} = 486$ мкм

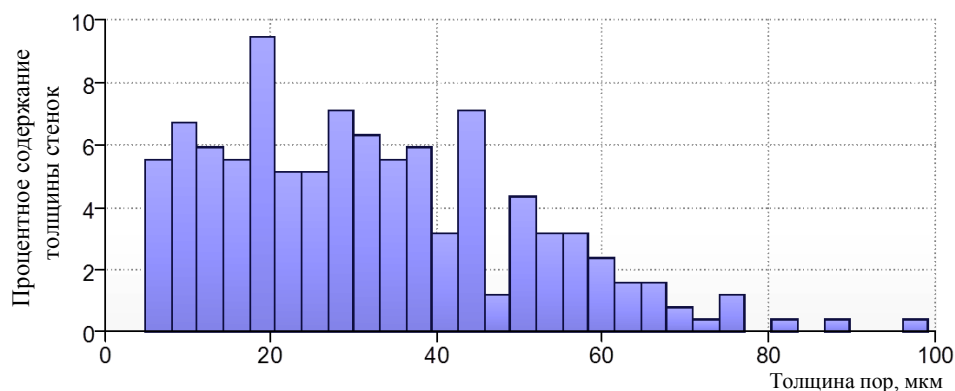


Рис. 5. Гистограмма распределения толщины стенок между порами: $l_{\min} = 4,8$ мкм, $l_{\text{ср}} = 32$ мкм, $l_{\max} = 99$ мкм

Анализ результатов исследования показал, что в образце из пенопласта марки ФК-20 содержание пор составляет ~69 %.

Заключение

В данной статье проанализированы свойства и структура пенопласта марки ФК-20 на основе фенолформальдегидной смолы и бутадиен-нитрильного каучука. За счет высоких прочностных свойств, пожаробезопасности, термостойкости, весовой эффективности, а также благодаря невысокой стоимости данный пенопласт является востребованным материалом для применения в авиационной, космической и других видах техники.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ Е.В. Куршеву и С.Л. Лонскому за подготовку образцов и проведение микроструктурных исследований.

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

Список источников

1. Застрогина О.Б., Синякова С.Д., Серкова Е.А. Материалы на основе фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов (обзор). Часть 2 // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-55-65.
2. Саматадзе А.И., Парахин И.В., Поросова Н.Ф., Туманов А.С. Получение фенолокаучуковых пенопластов методом «бессерной» вулканизации // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 3. С. 49–52.
3. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
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. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 10. С. 54–67.
6. Лавров Н.А. Традиции и инновации в химии и технологии полимеров // Пластические массы. 2021. № 7–8. С. 3–7. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-3-7.
7. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М.: Химия, 1978. 296 с.
8. Парахин И.В., Туманов А.С. Фенолокаучуковый пенопласт повышенной пластичности // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 4. С. 65–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-65-67.
9. Саматадзе А.И., Парахин И.В., Поросова Н.Ф. Выбор пластификатора для фенольно-каучукового пенопласта // Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 2. С. 117–124.
10. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 20–26.
11. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
12. Якушева Н.А. Высокопрочные конструкционные стали для деталей шасси перспективных изделий авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 2 (59). С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-3-9.
13. Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р. Этиленпропилендиеновый каучук и его применение в резинотехнических материалах специального назначения // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 23–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
14. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // Металлург. 2013. № 12. С. 4–8.
15. Хименко Г.С., Попов В.А., Флейшман С.Л. Применение пеноматериала ФК-20-СТ в производстве отражателей антенн радиоэлектронной самолетной аппаратуры // Пенопластмассы: сборник статей / под ред. А.А. Моисеева, В.В. Павлова, М.Я. Бородин. М.: Оборонгиз, 1960. С. 109–116.

References

1. Zastrogina O.B., Sinyakov S.D., Serkova E.A. Materials based on phenolformaldehyde oligomers of resol and novolac types (review). Part 2. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 13, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-55-65.
2. Samatadze A.I., Parahin I.V., Porosova N.F., Tumanov A.S. Production of phenolic-elastomer foams by sulfur-free vulcanization. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 3, pp. 49–52.
3. Raskutin A.E. Development strategy of polymer composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
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. Kolosova A.S., Pikalov E.S. Modern gas-filled polymeric materials and products. *Mezhdunarodny zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy*, 2020, no. 10, pp. 54–67.
6. Lavrov N.A. Traditions and innovations in chemistry and technology of polymers. *Plasticheskie massy*, 2021, no. 7–8, pp. 3–7. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-7-8-3-7.
7. Berlin A.A., Shutov F.A. *Foam polymers based on reactive oligomers*. Moscow: Khimiya, 1978, 296 p.
8. Parakhin I.V., Tumanov A.S. Phenolic-rubber foamed plastic of higher increased plasticity. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. 4, pp. 65–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-65-67.
9. Samatadze A.I., Parakhin I.V., Porosova N.F. The choice of plasticizer for phenol-rubber foam. *Kompozity i nanostruktury*, 2014, vol. 6, no. 2, pp. 117–124.
10. Kablov E.N. The main results and directions of development of materials for advanced aviation technology. *75 years. Aviation materials*. Moscow: VIAM, 2007, pp. 20–26.
11. Kablov E.N. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
12. Yakusheva N.A. High-strength constructional steels for landing gears of perspective products of aircraft equipment. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-3-9.
13. 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.
14. Kablov E.N. Without new materials, there is no future. *Metallurg*, 2013, no. 12, pp. 4–8.
15. Khimenko G.S., Popov V.A., Fleishman S.L. The use of foam material FK-20-ST in the production of reflectors for antennas of radio-electronic aircraft equipment. *Foam plastics: collection of articles*. Ed. A.A. Moiseeva, V.V. Pavlova, M.Ya. Borodin. Moscow: Oborongiz, 1960, pp. 109–116.

Информация об авторах

Капустянская Мария Александровна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мишуров Константин Сергеевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Студенов Иван Геннадьевич, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Maria A. Kapustianskaia, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Konstantin S. Mishurov, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ivan G. Studenov, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 31.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 08.11.2022.

The article was submitted 31.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 08.11.2022.

Научная статья

УДК 678

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-13-28

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО УГЛЕПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

И.В. Зеленина¹, М.И. Валуева¹, А.В. Начаркина¹, Е.В. Куршев¹

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

Аннотация. Представлены результаты исследований влияния технологических параметров формообразования на структуру и свойства высокотемпературного углепластика на основе полиимидного связующего. Показано, что формирования монолитной структуры углепластика с низкой пористостью достигаются реализацией условий технологического процесса формообразования полимерного композиционного материала, обеспечивающих полное протекание термохимических превращений и формирование заданной структуры высокотемпературного композита с максимальным сохранением показателей прочности при повышенных температурах.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, высокотемпературные углепластики, полиимидные связующие, технология, структура

Для цитирования: Зеленина И.В., Валуева М.И., Начаркина А.В., Куршев Е.В. Структура и свойства высокотемпературного углепластика на основе полиимидного связующего // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-13-28.

Scientific article

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-TEMPERATURE CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC BASED ON POLYIMIDE BINDER

I.V. Zelenina¹, M.I. Valueva¹, A.V. Nacharkina¹, E.V. Kurshev¹

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

Abstract. Presents the results of studies of the influence of technological parameters of shaping on the structure and properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastic based on a polyimide binder. It is shown that the formation of a monolithic structure of carbon fiber reinforced plastic with low porosity is achieved by implementing the conditions of the technological process of shaping polymer composite material, which ensure the complete occurrence of thermochemical transformations and the formation of a given structure of a high-temperature composite with maximum preservation of strength indicators at elevated temperatures.

Keywords: polymer composite materials, high-temperature carbon fiber reinforced plastics, polyimide binders, technology, structure

For citation: Zelenina I.V., Valueva M.I., Nacharkina A.V., Kurshev E.V. Structure and properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastic based on polyimide binder. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-13-28.

Введение

Важным направлением работ при решении задач обеспечения весовой эффективности и реализации требуемых технических характеристик конструкций перспективных изделий авиационной техники является разработка конструкционных материалов с качественно новым уровнем свойств [1–4]. В отношении полимерных композиционных материалов (ПКМ), и в частности углепластиков, актуальными являются исследования, направленные на разработку ПКМ с повышенным уровнем рабочих температур для обеспечения возможности их применения в теплонагруженных элементах конструкций [5–7].

Проектирование конструкций из ПКМ с заданным ресурсом является сложным процессом вследствие влияния большого количества факторов на их прочность. Особое место в обеспечении качества изделий из таких материалов отводится технологии их изготовления [8]. В зависимости от назначения, предполагаемых нагрузок и габаритных размеров деталей для их получения могут быть использованы различные технологии переработки ПКМ: автоклавная, прессовая, инфузионная и др. [9–11]. Однако вне зависимости от выбранной технологии, для каждой из них при отработке технологических режимов подбираются такие параметры процесса отверждения, которые будут обеспечивать формирование максимально монолитной, бездефектной и низкопористой структуры ПКМ, что будет, в свою очередь, оказывать непосредственное влияние на полноту реализации прочностных характеристик и их сохранение в условиях эксплуатации [4, 12, 13].

Правильно выбранная технологическая схема и соблюдение режимов получения оказывают существенное влияние на формирование структуры и свойства ПКМ. Особенно важное значение имеют технологические факторы при формировании структуры полимерной матрицы. Так, при формовании ПКМ по режимам, характеризующимся отклонением параметров процесса от оптимальных в сторону снижения температуры и давления, а также сокращения продолжительности выдержки, реализуется лишь начальная стадия физико-химического взаимодействия как компонентов связующего, так и наполнителя со связующим. Полученный при этом материал может характеризоваться высокой ударной вязкостью, сравнительно невысокой прочностью при растяжении, низкими значениями циклической прочности, прочности при сдвиге, сжатии, изгибе и т. д. При режимах, характеризующихся отклонением параметров процесса от оптимальных в сторону увеличения температуры, давления и продолжительности выдержки, реализуется излишняя степень взаимодействия, что может приводить к охрупчиванию матрицы и облегчению условий распространения трещин через границу раздела компонентов. При оптимальных режимах изготовления ПКМ наблюдается, как правило, оптимальная степень физико-химического взаимодействия компонентов; механизм разрушения в этом случае определяется преимущественно прочностью армирующих волокон, причем вследствие возросшей прочности связи матрицы с волокнами разрыв отдельных волокон не сопровождается отслоением их от матрицы, так что разорванные волокна продолжают нести нагрузку [14].

В работе [6] рассмотрены данные научно-технической литературы и проведен сравнительный анализ параметров формования высокотемпературных полиимидных углепластиков на основе термореактивных связующих, промышленно выпускаемых за рубежом для конструкций серийных изделий авиационно-космической техники.

В данной статье представлены результаты исследований по оценке влияния на структуру и свойства получаемого углепластика технологических параметров формования. Углепластик выполнен на основе термореактивного полиимидного связующего полимеризационного (PMR) типа.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Объекты исследования – образцы высокотемпературного углепластика из препрега на основе расплавного терморезактивного полиимидного связующего марки ВС-51 и равнопрочной углеродной ткани марки ВТкУ-2.200 с поверхностной плотностью 200 ± 10 г/м² (далее по тексту сокращенное обозначение – ВС-51/ВТкУ-2.200), изготовленные по различным режимам.

Препрег для получения образцов полиимидного углепластика изготовлен по расплавной технологии на автоматизированной пропиточной установке. Формование углепластика осуществляли с применением высокотемпературного оборудования (автоклав с азотной станцией, термошкафы) (рис. 1) и вспомогательных материалов (вакуумная и разделительная пленки, дренажная ткань, герметизирующий жгут, термоскотч) с рабочими температурами до 400 °С. Изготовление образцов проводили на отрезном и фрезерно-гравировальном станках. Изготовление полиимидного связующего марки ВС-51, равнопрочной углеродной ткани, препрега и углепластика произведено на технологической базе НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.



Рис. 1. Высокотемпературное оборудование для формования полиимидного углепластика

Определение температуры гелеобразования связующего в препреге проводили методом термомеханического анализа при воздействии на образец сжимающей нагрузки с переменной частотой 1 Гц в интервале температур от 20 до 280 °С в динамической воздушной среде при скорости продувки 50 мл/мин на приборе TMA/SDTA840.

Микроструктурные исследования [15–17] углепластиков осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 300$ до $\times 40000$. Количественную обработку полученных данных микроструктурных исследований проводили с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScore Color. Выполнен микроструктурный анализ поверхностей шлифов образцов углепластика, полученных с применением различных технологических параметров формования, а также поверхности расслоения образцов после испытаний на прочность. При подготовке к микроструктурным исследованиям из углепластиков после испытания на прочность вырезали образцы, которые затем расслаивали на две части. Расслоение проводилось по трещине между слоями углеродной ткани, образованной в результате испытания на прочность. Подготовку образцов шлифов осуществляли по ГОСТ Р 57800–2017. Далее образцы

приклеивали токопроводящим клеем к держателям образцов сканирующего электронного микроскопа. Для выявления тонкой структуры материала поверхности образцов подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке. С целью увеличения электропроводимости образцов их поверхности металлизировали в вакуумной установке.

Температуру стеклования углепластиков определяли по ГОСТ Р 56753–2015. Измерения проводили на динамическо-механическом термоанализаторе DMA 242C в режиме трехточечного изгиба при скорости нагрева 5 К/мин в динамической атмосфере синтетического воздуха (100 мл/мин) при частоте нагружения 1 Гц.

Для определения плотности углепластиков использовали метод гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139–69.

Пористость (объемную долю пор) углепластиков определяли расчетным методом, исходя из плотности углепластика ($\rho_{уп}$, г/см³), содержания и плотности связующего ($C_{св}$, % (масс.); $\rho_{св}$, г/см³) и наполнителя ($C_{н}$, % (масс.); $\rho_{н}$, г/см³) по формуле

$$П = 100 - V_{св} - V_{н}, \quad (1)$$

где $V_{св}$ – объемное содержание связующего (%), $V_{св} = \frac{\rho_{уп}}{\rho_{св}} \cdot C_{св}$; $V_{н}$ – объемное содержание

наполнителя (%), $V_{н} = \frac{\rho_{уп}}{\rho_{н}} \cdot C_{н}$.

Механические испытания образцов углепластиков из препрега на основе полиимидного связующего марки ВС-51 и углеродной ткани марки ВТкУ-2.200 проводили по ГОСТ Р 56805–2015 (при статическом изгибе), ГОСТ 32659–2014 (при межслойном сдвиге) и ГОСТ Р 56785–2015 (при растяжении) на электромеханической машине LFM-100, оснащенной температурной камерой.

Результаты и обсуждение

Из данных научно-технической литературы известно, что полиимидные связующие полимеризационного типа, отверждаемые по реакции полимеризации с образованием полиимида сетчатого строения (к которым относится разработанное в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ связующее марки ВС-51), для переработки и изготовления изделий на их основе требуют специального оборудования с рабочими температурами до 350–400 °С.

Специальные автоклавы, используемые для изготовления полиимидных углепластиков, есть в наличии не у всех потенциальных потребителей данного материала, поэтому изначально сделана попытка провести формование на имеющемся оборудовании (типовом, с рабочими температурами до 200 °С). Для этого формование углепластика из препрега на основе нового полиимидного связующего марки ВС-51 проводили по «упрощенному» режиму формования, аналогичному режиму для ранее разработанного углепластика на основе распространенного растворного полиимидного связующего марки СП-97к [18, 19], до конечной температуры $T_k = 200$ °С с подачей давления при температуре $T = 175$ °С при удельном давлении формования 0,8–1,0 МПа и далее с последующей термообработкой при температуре 320 °С. Проведены сравнительные исследования изготовленных углепластиков. Полученные результаты представлены в табл. 1, а на рис. 2 приведены данные исследования микроструктуры углепластика на основе полиимидного связующего марки ВС-51, отвержденного по «упрощенному» режиму с последующей термообработкой.

Таблица 1

**Свойства полиимидного углепластика из препрега ВС-51/ВТкУ-2.200,
изготовленного по «упрощенному» режиму формообразования**

Свойства	Значение свойств углепластика	
	без термообработки ($T_k = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)	с термообработкой при $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$
Плотность, г/см ³	1,505	1,396
Содержание связующего, % (по массе)	39,2	32,1
Потеря массы при термообработке, %	—	7,1
Пористость, %	3,9	12,8
Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$	182	358
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	740	360
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	62	48

Полученные результаты показывают, что только дополнительная термообработка позволяет повысить температуру стеклования полиимидного углепластика, отформованного по «упрощенному» режиму, однако при этом существенно возрастает пористость (до 12,8 %) и в 2 раза снижается значение прочности при статическом изгибе.

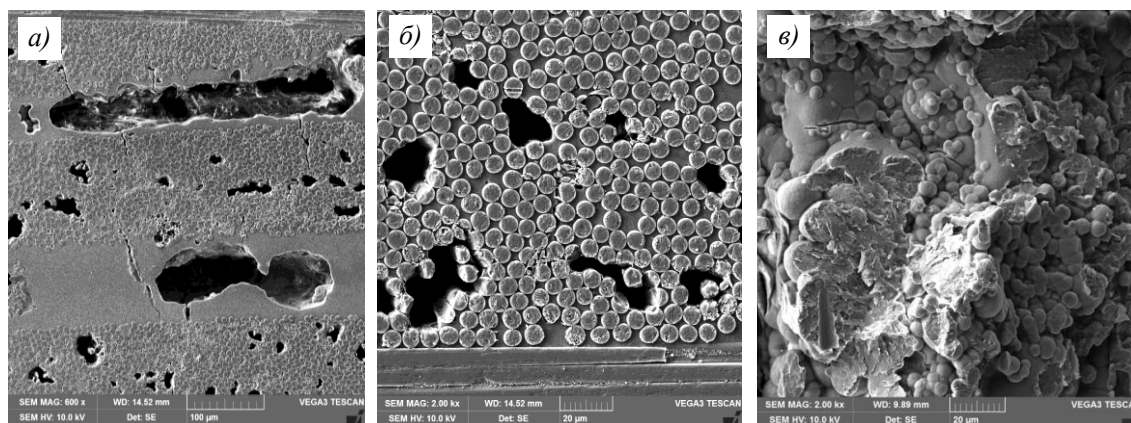


Рис. 2. Микроструктура ($a - \times 600$; $b, v - \times 2000$) поверхности шлифа (a, b) и поверхности расслоения (v) полиимидного углепластика

Микроструктурные исследования шлифа углепластика, полученного по «упрощенному» режиму с последующей термообработкой, показали наличие множественных воздушных пустот, достигающих размеров до 400 мкм (рис. 2, a, b). Пустоты обнаружены как в слоях матрицы, так и в слоях волокон. Результаты микроструктурных исследований поверхности расслоения «упрощенного» углепластика свидетельствуют о том, что в полимерной матрице присутствуют включения в виде агрегированных частиц сферической формы (рис. 2, v). По-видимому, это связано с неполным совмещением компонентов полимерного связующего.

Таким образом, установлено, что формование углепластика на основе полиимидного связующего нового поколения марки ВС-51 на типовом оборудовании не позволяет получить высококачественный материал с максимальной реализацией свойств. В связи с этим проведены дальнейшие исследования формообразования данного полиимидного материала.

Богатый зарубежный опыт создания углепластиков на основе полиимидных связующих полимеризационного типа (PMR), в частности технологий их переработки [6], а также опыт отработки режимов автоклавного формования [20, 21] позволили с научной

точки зрения подойти к разработке оптимального режима формования нового полиимидного углепластика на основе полиимидного связующего марки ВС-51. На рис. 3 приведен усредненный график формования углепластика на основе стандартного варианта связующего PMR-15 [6, 22–24].

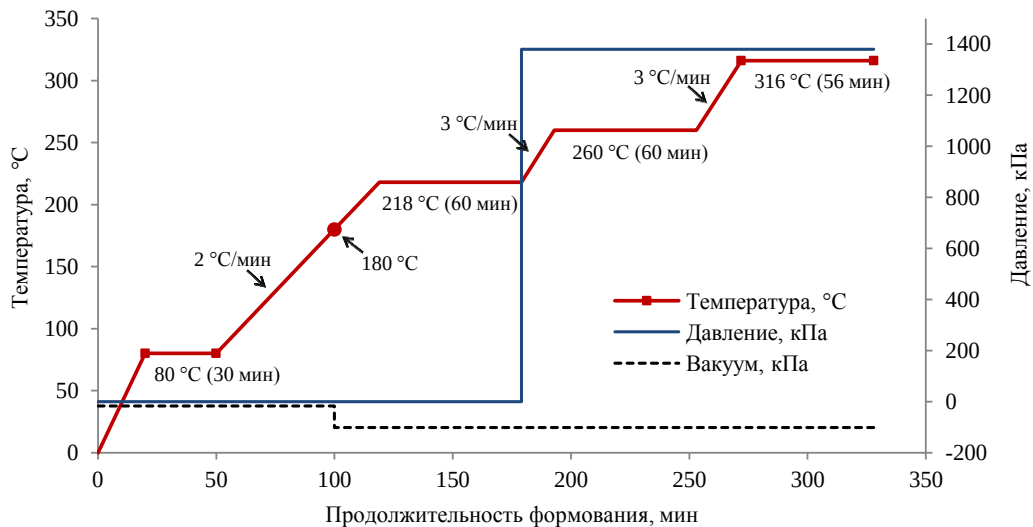


Рис. 3. График формования углепластика на основе связующего PMR-15

Несмотря на то что существуют общие принципы проведения процесса отверждения ПКМ на основе полиимидных связующих типа PMR (использование вакуума на начальной стадии формования, высокое давление формования ($\geq 1,0\text{--}1,4$ МПа), конечная температура отверждения под давлением не менее 300 °C и постотверждение), для каждой полиимидной композиции существуют оптимальные параметры формования.

Структура, взаимодействие компонентов и механические свойства ПКМ в значительной степени зависят от методов и режимов их изготовления. При разработке режима формования углепластиков, как правило, варьируются такие параметры, как температура и время подачи давления, давление формования, длительность отдельных ступеней формования и т. п. Среди перечисленных технологических факторов (температура, время и др.) особое место занимает давление, необходимое для пропитки наполнителя и создания максимального взаимодействия, достаточного как для получения монолитной беспористой матрицы, так и для достижения оптимальной прочности связи волокна с матрицей.

Разработку параметров формования углепластика на основе связующего марки ВС-51 проводили исходя из общих принципов формования полиимидных материалов:

- необходимость использования вакуума двух уровней – минимального на начальной стадии отверждения и максимального до окончания процесса формования;
- высокая конечная температура формования – не менее 300 °C;
- давление, поддерживаемое до окончания процесса формования, – от 1,2 до 1,5 МПа;
- длительность процесса формования с последующим постотверждением.

В работе [13] показано, что стеклопластик на основе полиимидного связующего ВС-51А, изготовленный по режиму с подачей давления при температуре 175 °C, обладает повышенной пористостью и более низкими значениями прочностных характеристик по сравнению с материалом, изготовленным по режиму с подачей давления при более высокой температуре. Это может быть связано с «запиранием» остатков летучих продуктов, образующихся при имидизации на первой стадии отверждения полиимидного связующего.

В данной работе методом термомеханического анализа в условиях динамического нагрева (рис. 4) определен температурный интервал минимальной вязкости расплава связующего марки ВС-51 для определения температуры и продолжительности подачи давления при получении углепластика.

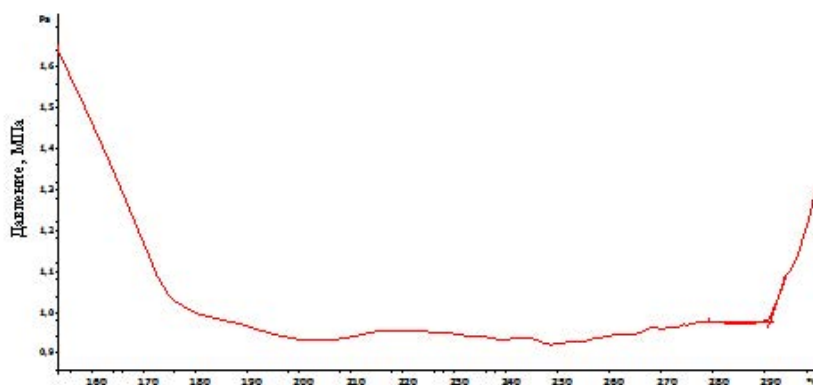


Рис. 4. Кривая термомеханического анализа при динамическом нагреве препрега на основе полиимидного связующего марки ВС-51 и углеродной ткани марки ВТкУ-2.200

Из данных, представленных на рис. 4, видно, что вязкость расплава связующего марки ВС-51 в препреге становится минимальной при температуре 210 °C и остается на этом уровне до температуры 290 °C. В этом интервале варьировали время и температуру подачи давления:

- по режиму 1: давление 1,1–1,2 МПа подавали при температуре 210–220 °C;
- по режиму 2: давление 0,8–0,9 МПа подавали при температуре 250–260 °C;
- по режиму 3: давление 1,3–1,4 МПа подавали при температуре 240–250 °C.

Проведены исследования полиимидных углепластиков из препрега ВС-51/ВТкУ-2.200, изготовленных методом автоклавного формования по различным режимам, изучена структура и оценены физические и прочностные свойства. В табл. 2 представлены физические свойства таких углепластиков, изготовленных по различным режимам.

Таблица 2

**Физические свойства полиимидных углепластиков
из препрега ВС-51/ВТкУ-2.200, изготовленных по различным режимам**

Свойства	Среднее значение свойств по режимам		
	1	2	3
Содержание связующего, % (по массе)	34,6	36,2	35,5
Плотность, г/см ³	1,530	1,543	1,562
Толщина монослоя, мм	0,198–0,206	0,210–0,216	0,192–0,196
Пористость (расчетная), %	3,69	2,39	1,22
Температура стеклования, °C	363	365	365
Водопоглощение, % (в течение 90 сут)	2,4	1,92	1,30

При анализе физических свойств углепластиков, изготовленных по режимам, различающимся температурой и временем подачи давления (табл. 2), видно, что приблизительно при одинаковом содержании связующего такие физические свойства, как плотность, толщина монослоя и пористость, различаются. При этом температура стеклования отвержденных полиимидных углепластиков практически не меняется и остается в интервале 363–365 °C. При подаче давления при температуре 210–220 °C,

по-видимому, процесс имидизации, осуществляемый с выделением летучих продуктов, прошел не полностью и часть летучих после приложения давления остается в полимерной матрице. Это приводит к увеличению пористости и снижению плотности полученного углепластика. У материала, отформованного по режиму 2, наблюдается несколько меньшая пористость, но большая толщина монослоя, что связано с недостаточностью давления для получения монолитной матрицы. Представленные результаты согласуются с данными исследований структуры полиимидных углепластиков.

На рис. 5–7 приведены изображения микроструктуры полиимидных углепластиков из препрега на основе связующего марки ВС-51, изготовленных по различным режимам.

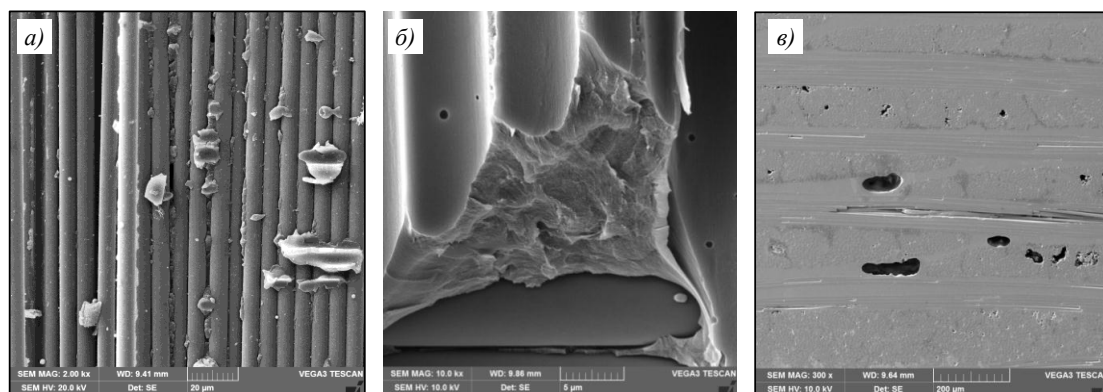


Рис. 5. Микроструктура ($a - \times 2000$; $b - \times 10000$; $c - \times 300$) поверхности расслоения (a, b) и поверхности шлифа (c) полиимидного углепластика (режим 1)

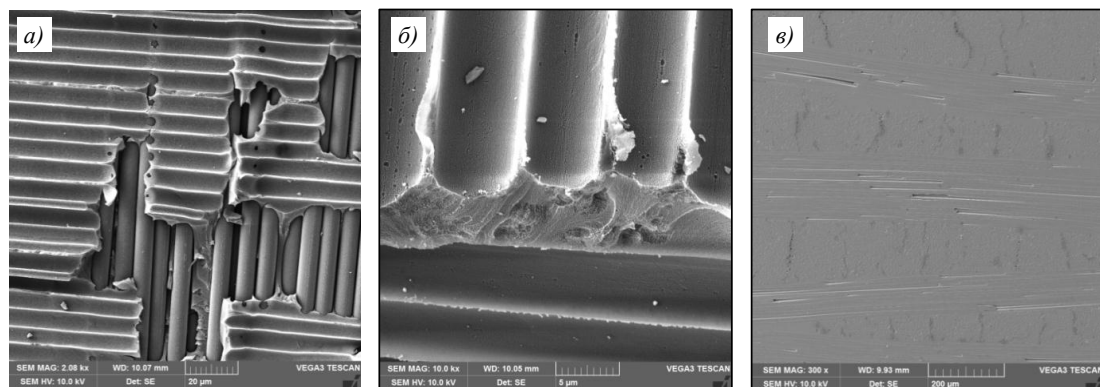


Рис. 6. Микроструктура ($a - \times 2000$; $b - \times 10000$; $c - \times 300$) поверхности расслоения (a, b) и поверхности шлифа (c) полиимидного углепластика (режим 2)

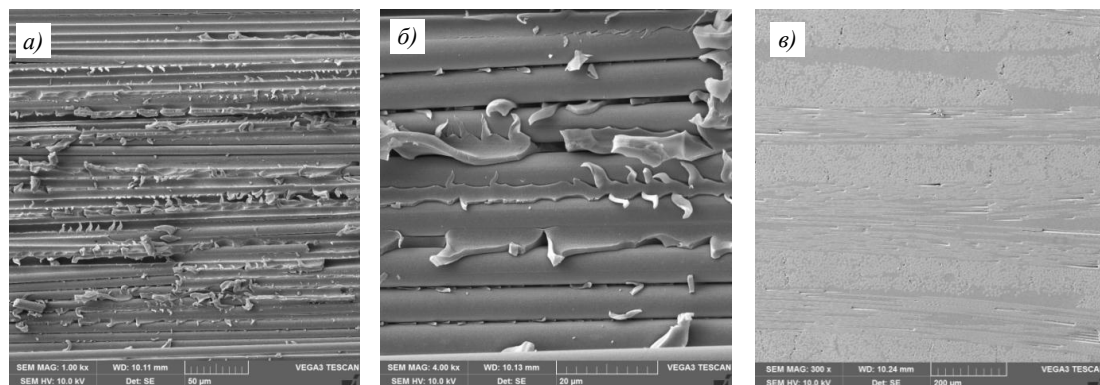


Рис. 7. Микроструктура ($a - \times 1000$; $b - \times 4000$; $c - \times 300$) поверхности расслоения (a, b) и поверхности шлифа (c) полиимидного углепластика (режим 3)

Анализ микроструктуры образцов полиимидного углепластика (рис. 5, а, б; рис. 6, а, б; рис. 7, а, б) позволяет предположить, что задаваемые температурно-временные параметры, а также давление формования различным образом влияют на скорость протекания химических реакций процесса отверждения и формирования структуры полимерной матрицы.

Микроструктурные исследования поверхности расслоения полиимидного углепластика показали наличие выраженной границы раздела «волокно–матрица».

Повышенная пористость образцов углепластика, изготовленного по режиму 1 (3,69 %), связана с образованием непрочных и пор как в самой матрице, так и в межволоконном пространстве, что обусловлено, по-видимому, недостаточным удалением летучих продуктов и остатков воздуха, сохраняющегося в межволоконном пространстве. Обнаруженные непрочности в виде пустот имеют размеры от 10 до 150 мкм (рис. 5, в). На поверхностях углеродных волокон присутствуют остатки полимерной пленки (рис. 5, а), при этом расслоение проходит по границе углеродного волокна и полимерной матрицы с хрупким изломом последней. Матрица углепластика – однородная, сферических включений не обнаружено (рис. 5, б).

Микроструктурные исследования углепластика, полученного по режиму 2, показали, что расслоение материала происходит по смешанному характеру с хрупким изломом матрицы (рис. 6, а, б). Матрица – однородная, с меньшим количеством дефектов (рис. 6, б, в). Однако связующее недостаточно упрессовано, о чем свидетельствует его достаточно толстый слой на поверхности волокон и видимые пустоты в межволоконном пространстве (рис. 6, а).

Микроструктурные исследования полиимидного углепластика, изготовленного по режиму 3, показали, что связующее хорошо проникает в межволоконное пространство углеродной ткани, равномерно и полностью его заполняет. Характер расслоения углепластика – смешанный, с образованием пластических деформаций матрицы между волокнами (рис. 7, а, б). В углепластике практически отсутствуют дефекты в виде пор и микротрещин. Толщина пленки матрицы между волокнами находится в диапазоне 2–10 мкм. Отсутствие расслоения по границе раздела «волокно–матрица» свидетельствует о хорошем уровне адгезии связующего к поверхности волокна [25, 26].

На рис. 8 приведена микрофазовая структура отвержденной матрицы полиимидных углепластиков, изготовленных по различным режимам.

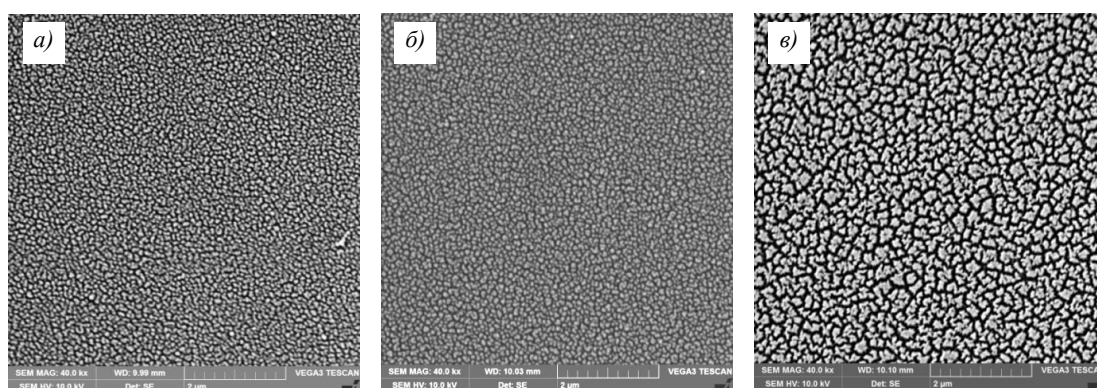


Рис. 8. Микроструктура ($\times 40000$) поверхности шлифов полиимидных углепластиков, изготовленных по режимам 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Видно, что матрица полиимидного связующего имеет типичное для полимерных матриц микрогетерогенное строение. Ее структура образована частицами микродисперсной фазы. Одна из фаз (светлые участки) представляет собой агрегаты микродисперсных

частиц, равномерно распределенные в изотропной дисперсионной среде (вторая фаза, темное поле) [27].

Изучение дисперсного состава исследуемой системы заключается в определении размеров, числа и формы частиц по микрофотографиям [28]. При интерпретации полученных результатов микроструктурных исследований можно провести некоторую аналогию с металлическими материалами. Так, на показатель текучести большое влияние оказывает форма (сферические частицы перемещаются лучше), размеры (более тяжелые частицы движутся быстрее) и плотность частиц. Низкий удельный вес частиц вследствие их меньшего размера может способствовать высокой пористости [29, 30].

Одним из важных параметров является размер частиц, который может быть охарактеризован по их диаметру. Поскольку обнаруженные в процессе исследования углепластиков агрегаты мелкодисперсных частиц полиимидной матрицы имеют неправильную форму, для определения их размеров проводили измерение среднего диаметра Фере, т. е. находили среднее значение длин проекций на 64 оси для частицы неправильной формы.

На рис. 9 представлены результаты определения размеров (среднего диаметра Фере) агрегатов мелкодисперсных частиц полиимидной матрицы углепластика. Установлено, что размеры агрегатов в зависимости от режима изготовления увеличиваются (рис. 8 и 9), что свидетельствует о наиболее полном и равномерном совмещении компонентов полиимидной матрицы [27].

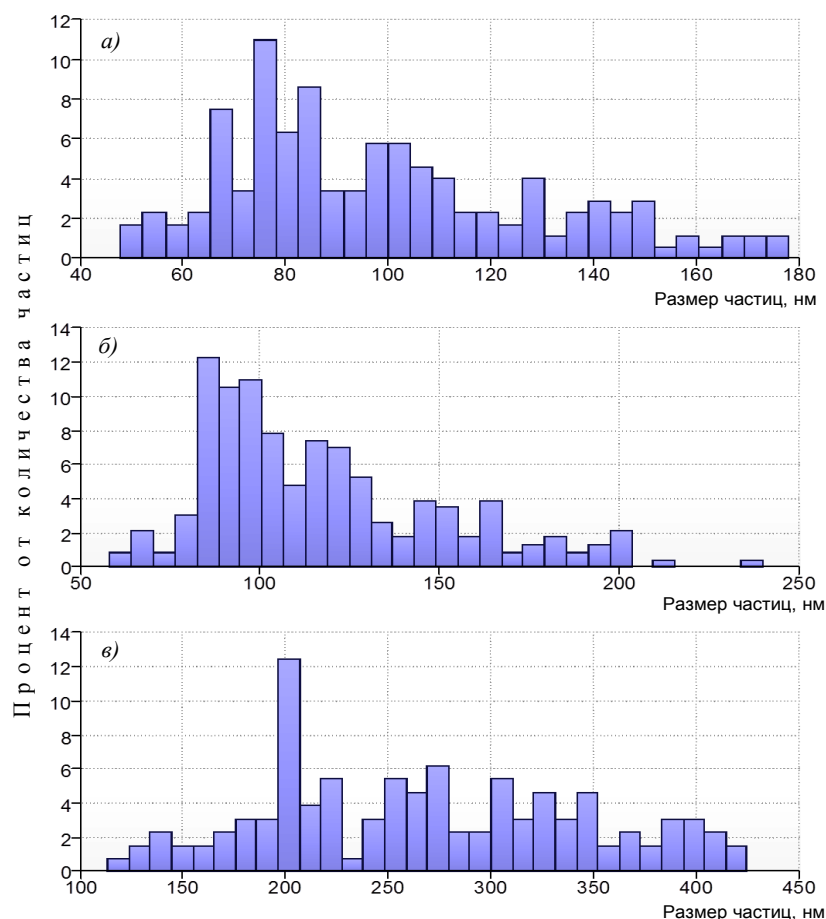


Рис. 9. Гистограммы распределения по размерам (средний диаметр Фере) агрегатов мелкодисперсных частиц полиимидной матрицы углепластика в зависимости от режима изготовления: а – режим 1: $D_{\min} = 47,8$ нм, $D_{\text{ср}} = 98,9$ нм, $D_{\max} = 178$ нм; б – режим 2: $D_{\min} = 58,1$ нм, $D_{\text{ср}} = 117$ нм, $D_{\max} = 240$ нм; в – режим 3: $D_{\min} = 113$ нм, $D_{\text{ср}} = 268$ нм, $D_{\max} = 425$ нм

На рис. 10 приведены данные по водопоглощению образцов углепластика, изготовленных по различным режимам.

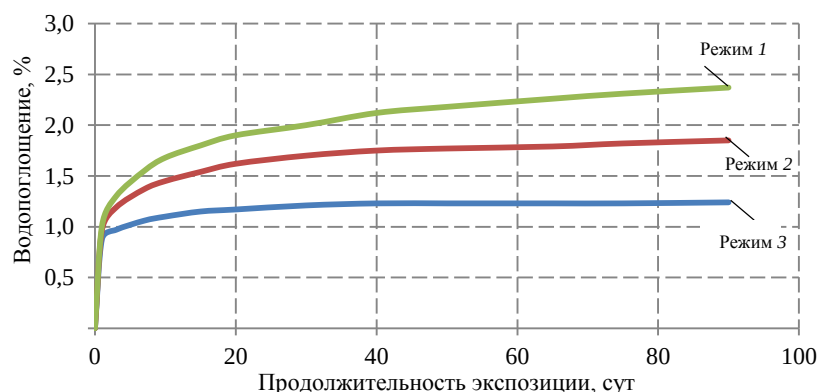


Рис. 10. Водопоглощение образцов полиимидного углепластика, изготовленных по различным режимам 1–3

Как видно из представленных данных, наблюдается прямая зависимость водопоглощения от пористости материала: чем меньше пористость образцов углепластика, тем меньше водопоглощение и выход на равновесное значение происходит быстрее. Так, у образцов углепластика, отвержденных по режиму 3, водопоглощение составляет 1,3 % и выход на равновесное значение наступает к 30 сут. В образцах углепластиков, отвержденных по режимам 1 и 2, имеющих низкую плотность и более высокую пористость с не полностью удаленными летучими продуктами и недостаточно сформированной полимерной матрицей, водопоглощение значительно больше и составляет 2,4 % по режиму 1 и 1,9 % по режиму 2, а его равновесного значения не удалось достичь и за 90 сут.

В табл. 3 приведены результаты исследований упруго-прочностных свойств образцов полиимидного углепластика, полученного по различным режимам.

Таблица 3

**Упруго-прочностные свойства полиимидного углепластика,
изготовленного по различным режимам**

Свойства	Температура испытания, °C	Значение свойств* по режимам		
		1	2	3
Прочность при растяжении, МПа	23±3	<u>780–860</u> 820	<u>760–950</u> 860	<u>800–960</u> 870
Модуль упругости при растяжении, ГПа	23±3	<u>55–64</u> 60	<u>56–65</u> 62	<u>57–66</u> 62
Прочность при статическом изгибе, МПа	23±3	<u>420–560</u> 490	<u>480–720</u> 580	<u>600–750</u> 660
	320	<u>370–480</u> 410	<u>420–610</u> 500	<u>540–700</u> 610
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	23±3	<u>44–52</u> 48	<u>50–56</u> 53	<u>51–59</u> 55
	320	<u>47–52</u> 50	<u>48–57</u> 53	<u>51–62</u> 55
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	23±3	<u>26–34</u> 30	<u>30–41</u> 34	<u>34–42</u> 38
	320	<u>19–27</u> 22	<u>22–29</u> 26	25–31 28

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.

При оценке влияния режима формования на углепластики и сравнении их свойств (рис. 10, табл. 3) видно, что различие в плотности и пористости приводит к различию механических свойств материалов. При этом известно, что прочность материалов на основе полимерных матриц, склонных к образованию пор, зависит от объема последних и снижение пористости на 1 % способствует увеличению прочности на 6–10 % [5]. В первую очередь это касается таких характеристик, как сдвиг и изгиб, где за прочность в равной степени отвечают и армирующий наполнитель, и полимерная матрица.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что прочность при растяжении полиимидных углепластиков, изготовленных по разным режимам с различными структурами полимерной матрицы, имеет близкие значения. Существенное различие в значениях прочности наблюдается при испытаниях углепластиков при статическом изгибе и межслойном сдвиге. Упруго-прочностные свойства полиимидного углепластика, сформованного по режиму 3, выше, чем у углепластиков, изготовленных по режимам 1 и 2. Так, при температуре испытаний 23 ± 3 °С среднее значение прочности при статическом изгибе у углепластика, изготовленного по режиму 3, больше, чем у углепластиков, изготовленных по режиму 1 и 2, на 25 и 12 % соответственно. Аналогичная картина наблюдается при сравнении прочности при межслойном сдвиге: среднее значение прочности углепластика, изготовленного по режиму 3 выше на 21 и 10 %, чем у углепластиков, изготовленных по режимам 1 и 2. Сохранение прочности при статическом изгибе при температуре испытаний 320 °С у углепластика, изготовленного по режиму 3, составляет 92 %, что выше, чем у углепластиков, изготовленных по режимам 1 и 2 (84 %).

Анализ структуры углепластиков на основе полиимидного связующего марки ВС-51 показал существенное различие как в структуре отвержденной полимерной матрицы, так и в характере разрушения при расслоении материала. По результатам исследований структуры и оценки физических и механических свойств углепластиков, изготовленных по различным режимам, определены оптимальные технологические параметры формования. Кроме того, показано, что несоблюдение или отклонение от выбранных в процессе разработки материала параметров формования приводит к образованию несовершенной, дефектной структуры, что отрицательно сказывается на свойствах полиимидных углепластиков.

Заключение

Исследован технологический процесс изготовления нового высокотемпературного углепластика, получаемого из препрега на основе термореактивного расплавленного полиимидного связующего марки ВС-51. По результатам исследований установлено, что реализация оптимальных температурно-временных параметров и величины давления позволяет обеспечить получение максимально монолитной, бездефектной и минимально пористой структуры и более высокого уровня свойств высокотемпературного углепластика.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ С.Л. Лонскому, К.Р. Ахмадиевой и Н.В. Антюфеевой за помощь в проведении исследований и подготовке статьи.

Список источников

1. Kablov E.N. New generation materials and technologies for their digital processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.

2. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
4. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
5. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
6. Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Ахмадиева К.Р. Технологические особенности получения высокотемпературных полиимидных углепластиков. Зарубежный опыт (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 6 (112). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
7. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Хасков М.А. Высокотемпературные углепластики на основе термореактивного полиимидного связующего // *Вопросы материаловедения*. 2020. № 3 (103). С. 89–102.
8. Крысин В.Н., Крысин М.В. Технологические процессы формования, намотки и склеивания конструкций. М.: Машиностроение, 1989. 240 с.
9. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 3. Сравнение технологий ATL и AFP. Гибридная технология ATL/AFP // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-43-50.
10. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоматического формования // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
11. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Савицкий Р.С. Подход к выбору технологического режима изготовления ПКМ // *Труды ВИАМ*. 2021. № 11 (105). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-103-111.
12. Перов Н.С., Гуляев А.И. О необходимости учета эволюции структуры полимерных композиционных материалов с микрогетерогенной матрицей при прогнозировании срока их службы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1 (46). С. 75–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-75-85.
13. Колпачков Е.Д., Курносов А.О., Папина С.Н., Петрова А.П. Особенности формования стеклопластиков на основе PMR-полиимидов // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.
14. Портной К.И., Салибеков С.Е., Светлов И.Л., Чубаров В.М. Структура и свойства композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1979. 254 с.
15. Kablov E.N., Minakov V.T., Deev I.S., Nikishin E.F. Study of material microstructure stability for the micrometeoritic protection of «MIR» space complex // *Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE*. Collioure, France, 2006. P. 1–9.
16. Деев И.С., Кобец Л.П. Структурообразование в наполненных термореактивных полимерах // *Коллоидный журнал*. 1999. Т. 61. № 5. С. 650–660.
17. Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Влияние длительного климатического старения на микроструктуру поверхности эпоксидных углепластиков // *Вопросы материаловедения*. 2018. № 3 (95). С. 157–169.
18. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

19. Курносое А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. Полимерные композиционные материалы на основе терморепактивных полиимидных связующих // Вопросы материаловедения. 2016. № 4. С. 50–62.
20. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2011. № 3. С. 20–26.
21. Hubert P., Fernlund G., Poursartip A. Autoclave processing for composites// Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs). Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. 512 p.
22. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. Manufacturing processes for fabricating graphite/PMR-15 polyimide structural elements. Seattle; Washington: NASA, Boeing aerospace company, 1979. 300 p.
23. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. Quality control developments for graphite/PMR15 polyimide composites materials. Seattle; Washington: NASA, Boeing aerospace company, 1979. 200 p.
24. Lee C.S. A process simulation model for the manufacture of composite laminates from fiber-reinforced, polyimide matrix prepreg materials: A dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering Mechanics. Blacksburg, 1993. 205 p.
25. Mills J.S., Herakovich C.T., Davis J.G.Jr. Transverse Microcracking in Celion 6000/PMR-15 Graphite-Polyimide. NASA, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, 1979. 133 p.
26. Деев И.С., Застрогина О.Б., Швеи Н.И., Петухов В.И., Чурсова Л.В. Влияние наномодификаторов на микроструктуру и механическую прочность стеклотекстолита на основе фенолоформальдегидного связующего // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 5. С. 55–60.
27. Литвинов В.Б., Токсанбаев М.С., Деев И.С., Кобеи Л.П., Рябовол Д.Ю., Нелюб В.А. Кинетика отверждения эпоксидных связующих и микроструктура полимерных матриц в углепластиках на их основе // Материаловедение. 2011. № 7. С. 49–56.
28. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Яровая О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 52 с.
29. Оглезнева С.А., Сметкин А.А., Митин В.И., Калинин К.В. Влияние параметров атомизации расплава на технологические характеристики порошка марки 12Х18Н10Т // Вестник ПНИПУ: Машиностроение, материаловедение. 2017. Т. 19. № 4. С. 122–138.
30. Исходжанова И.В., Бондаренко Ю.А., Лаптева М.А. Оценка структуры монокристаллического жаропрочного никелевого сплава, полученного при различных условиях направленной кристаллизации, с использованием методов количественного анализа видеозаписей // Труды ВИАМ. 2015. № 12. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-6-6.

References

1. Kablov E.N. New generation materials and technologies for their digital processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
2. Kablov E.N., Bakradze M.M., Gromov V.I., Voznesenskaya N.M., Yakusheva N.A. New high strength structural and corrosion-resistant steels for aerospace equipment developed by FSUE «VIAM» (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
3. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
4. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
5. Mikhailin Yu.A. *Heat, thermal and fire resistance of polymeric materials*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 416 p.

6. Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Ahmadiyeva K.R. Technological features of obtaining high temperature polyimide carbons. Foreign experience (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-80-95.
7. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Khaskov M.A. High-temperature carbon plastics based on thermosetting polyimide binder. *Voprosy materialovedeniya*, 2020, no. 3 (103), pp. 89–102.
8. Krysin V.N., Krysin M.V. *Technological processes of forming, winding and gluing structures*. Moscow: Mashinostroenie, 1989, 240 p.
9. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 3. Comparison of ATL and AFP technologies. Hybrid technology of ATL/AFP. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-43-50.
10. Tkachuk A.I., Donetsk K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
11. Veshkin E.A., Satdinov R.A., Savitsky R.S. Approach to the selection of technological mode for the manufacture of PCM. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-103-111.
12. Perov N.S., Gulyaev A.I. About the importance of structure evolution control of polymer composite materials with the microheterogeneous matrix for service life forecasting. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 1 (46), pp. 75–85. DOI: 10.18577 / 2071-9140-2017-0-1-75-85.
13. Kolpachkov E.D., Kurnosov A.O., Papina S.N., Petrova A.P. Specificity of the formation of fiberglass based on PMR-polyimides. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.22).
14. Portnoy K.I., Salibekov S.E., Svetlov I.L., Chubarov V.M. *Structure and properties of composite materials*. Moscow: Mashinostroenie, 1979, 254 p.
15. Kablov E.N., Minakov V.T., Deev I.S., Nikishin E.F. Study of material microstructure stability for the micrometeoritic protection of «MIR» space complex. *Proc. of the 10th ISMSE & the 8th ICPMSE*. Collioure, France, 2006, pp. 1–9.
16. Deev I.S., Kobets L.P. Structure formation in filled thermosetting polymers. *Kolloidnyi zhurnal*, 1999, vol. 61, no. 5, pp. 650–660.
17. Deev I.S., Kurshev E.V., Lonskii S.L. Influence of long-term climatic aging on the microstructure of the surface of epoxy carbon plastics. *Voprosy materialovedeniya*. 2018, no. 3 (95), pp. 157–169.
18. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
19. Kurnosov A.O., Raskutin A.E., Mukhametov R.R., Melnikov D.A. Polymer composite materials based on thermosetting polyimide binders. *Voprosy materialovedeniya*, 2016, no. 4, pp. 50–62.
20. Dushin M.I., Hruikov A.V., Muhametov R.R. A choice of technological parameters of autoclave formation of details from polymeric composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 3, pp. 20–26.
21. Hubert P., Fernlund G., Poursartip A. Autoclave processing for composites // *Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs)*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012, 512 p.
22. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. *Manufacturing processes for fabricating graphite/PMR-15 polyimide structural elements*. Seattle; Washington: NASA, Boeing aerospace company, 1979, 300 p.
23. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. *Quality control developments for graphite/PMR15 polyimide composites materials*. Seattle; Washington: NASA, Boeing aerospace company, 1979, 200 p.

24. Lee C.S. *A process simulation model for the manufacture of composite laminates from fiber-reinforced, polyimide matrix prepreg materials*: A dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Engineering Mechanics. Blacksburg, 1993, 205 p.
25. Mills J.S., Herakovitch C.T., Davis J.G.Jr. *Transverse Microcracking in Celion 6000/PMR-15 Graphite-Polyimide*. NASA, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, 1979, 133 p.
26. Deev I.S., Zastrogina O.B., Shvets N.I., Petukhov V.I., Chursova L.V. Influence of nanomodifiers on the microstructure and mechanical strength of fiberglass based on phenol-formaldehyde binder. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2012, no. 5, pp. 55–60.
27. Litvinov V.B., Toksanbaev M.S., Deev I.S. et al. Kinetics of curing of epoxy binders and microstructure of polymer matrices in carbon plastics based on them. *Materialovedenie*, 2011, no. 7, pp. 49–56.
28. Gavrilova N.N., Nazarov V.V., Yarovaya O.V. *Microscopic methods for determining the particle size of dispersed materials*: textbook. Moscow: RKhTU im. DI. Mendeleeva, 2012, 52 p.
29. Oglezneva S.A., Smetkin A.A., Mitin V.I., Kalinin K.V. Influence of melt atomization parameters on technological characteristics of 12Kh18N10T powder. *Vestnik PNIPU: Mashinostroyenie, materialovedenie*, 2017, vol. 19, no. 4, pp. 122–138.
30. Iskhodzhanova I.V., Bondarenko Yu.A., Lapteva M.A. Evaluation of the structure of monocrystalline Ni superalloys derived in different conditions of directional solidification using methods of quantitative analysis of video images. *Trudy VIAM*, 2015, no. 12, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-6-6.

Информация об авторах

Зеленина Ирина Викторовна, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Валуева Мария Игоревна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Начаркина Анастасия Витальевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куршев Евгений Васильевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Irina V. Zelenina, Leading Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Maria I. Valueva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia V. Nacharkina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny V. Kurshev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 01.11.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 10.11.2022.

The article was submitted 01.11.2022; approved and accepted for publication after reviewing 10.11.2022.

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-29-38

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОГО РЕЖИМА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПРЕПРЕГА УГЛЕПЛАСТИКА КМКУ-6.80.SYT49(S) НА ОСНОВЕ КЛЕЕВОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

А.И. Старков¹, К.Е. Куцевич¹, А.П. Петрова¹, Н.В. Антюфеева¹

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

Аннотация. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована кинетика отверждения клеевого связующего в препреге. Выбрана схема реакции отверждения и определены кинетические параметры реакции отверждения для каждой элементарной стадии процесса. Построены обобщенные кинетические модели реакции отверждения на основе экспериментальных данных, полученных методом ДСК. На основе экспериментальных и расчетных данных подобраны режимы отверждения связующего в препреге. Приведены данные о физико-механических свойствах образцов углепластика ВКУ-59.

Ключевые слова: клеевое связующее пониженной горючести, клеевой препрег, отверждение, термический анализ, кинетические параметры, прочностные характеристики

Для цитирования: Старков А.И., Куцевич К.Е., Петрова А.П., Антюфеева Н.В. К вопросу о выборе температурно-временного режима отверждения препрега углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S) на основе клеевого связующего пониженной горючести // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-29-38.

Scientific article

DEVELOPMENT OF TEMPERATURE AND TIME CURING REGIME FOR PREPREGS BASED ON ADHESIVE BINDER WITH REDUCED FLAMMABILITY

A.I. Starkov¹, K.E. Kutsevich¹, A.P. Petrova¹, N.V. Antufeeva¹

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 kinetics of curing of adhesive prepreg binders was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The most adequate scheme of the curing reaction was selected and the kinetic parameters of the curing reaction for each elementary stage of the process were determined. Generalized kinetic models of the curing reaction are constructed on the basis of experimental data obtained by the DSC method. On the basis of experimental and calculated data, the curing modes of the binder in the prepreg are selected. Data on physical and mechanical properties of samples carbon fiber plastic BCU-59 are given.

Keywords: low-flammability adhesive binder, adhesive prepreg, curing, thermal analysis, kinetic parameters, strength characteristics

For citation: Starkov A.I., Kutsevich K.E., Petrova A.P., Antufeeva N.V. Development of temperature and time curing regime for prepregs based on adhesive binder with reduced flammability. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-29-38.

Введение

Современные подходы к обеспечению минимальной массы элементов конструкции авиационной техники без снижения заложенных или планируемых ресурсов летной техники тесно связаны с увеличением в них доли полимерных композиционных материалов (ПКМ). Внедрение композиционных материалов с высокими упруго-прочностными свойствами и жесткостью позволяет улучшить весовые характеристики и обеспечить запас массы для увеличения дальности полета и полезной весовой нагрузки и, как следствие, обеспечить снижение расхода топлива. Современные ПКМ позволяют успешно проводить замену традиционных сталей и сплавов с высокой долей использования в зависимости от изделия.

В свою очередь, развитие этого направления потребовало разработки принципиально нового оборудования, постоянного совершенствования технологий, создания автоматизированных комплексов по переработке ПКМ в изделия. В настоящее время ПКМ, изготавливаемые с использованием современных технологических процессов переработки, способны обеспечивать все возрастающие требования к упруго-прочностным свойствам материалов и их эксплуатационной стабильности, которые необходимы для успешной работоспособности конструкций.

Качество и эксплуатационная надежность изделий из ПКМ зависят от свойств исходных компонентов и полуфабрикатов (препрегов, премиксов), используемых при их изготовлении [1–5].

В то же время распространение компьютерной техники значительно упростило выполнение вычислительных задач при обработке экспериментальных данных, а также при выполнении цифровой визуализации экспериментальных данных и результатов кинетических расчетов, используемых в качестве базовых при выборе технологических параметров процессов переработки полуфабрикатов в изделия [6, 7].

На фоне ускоренного развития экспериментальной и вычислительной техники одним из наиболее эффективных средств, позволяющих исследовать свойства материалов и процессов, протекающих в них при изменении температуры, являются методы термического анализа. Производимые в настоящее время ведущими мировыми компаниями и постоянно совершенствующиеся исследовательские комплексы выполняют функции термоаналитических мини-лабораторий и широко используются как при разработке новых материалов, так и для контроля их качества в различных областях промышленного производства.

Разнообразие современных методов термического анализа позволяет проводить комплексные исследования ПКМ в широком интервале температур. Современное оборудование, предусматривающее автоматизированный сбор и обработку полученных результатов, позволяет расширить методические возможности термического анализа как при исследовании ПКМ, так и при контроле качества получаемых материалов [8].

Термореактивное связующее является основным активным компонентом, содержащимся в составе применяемого в производстве полуфабриката (препрега), и определяет как технологические свойства исследуемого полуфабриката, так и уровень эксплуатационных характеристик отвержденного материала в составе изделия, поэтому процесс его отверждения в условиях формования изделия заслуживает особого внимания [9, 10].

Реализация максимальной тепло- и термостойкости густосетчатых полимеров, полученных отверждением термореактивных смол, во многом определяется выбором температурно-временных режимов формирования препрега. Одним из наиболее часто используемых критериев для выбора температурно-временного режима отверждения является равномерность тепловыделения, что для полимер-олигомерных термореактивных составов является очень важным из-за их низких теплопроводности и

теплоемкости, а также высокого тепловыделения при полимеризации. Например, температурно-временной режим для тонкого слоя уже не подходит для изделий толщиной в несколько десятков миллиметров, так как приводит к самопроизвольному и неконтролируемому нагреву, сопровождающемуся интенсивным выделением низкомолекулярных продуктов и полной потерей эксплуатационных свойств [11–13]. Одним из наиболее распространенных методов для выбора температурно-временного режима, где в качестве критерия используется равномерность тепловыделения, являются термокинетические расчеты с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [14, 15]. При использовании термокинетических расчетов образец отверждают в ячейке ДСК в изотермических условиях или при постоянном нагревании с постоянными скоростями, при этом основным приближением данного подхода является пропорциональность скорости химической реакции отверждения и теплового потока при отверждении [16–18]. Полученные результаты могут быть использованы как для расчетов параметров кинетических уравнений реакции (энергия активации, порядок реакции, предэкспоненциальный множитель), так и для построения и решения сложного кинетического уравнения, включающего в себя различные параллельные и последовательные химические процессы [19–22].

Материалы и методы

Основным методом, используемым в работе для получения экспериментальных данных для кинетических расчетов, стал метод ДСК. Этот метод с наибольшей степенью надежности может быть использован для решения поставленной задачи при исследовании процессов отверждения термореактивных связующих на основе эпоксидных, полиэфирных, бисмалеинимидных и других смол, сопровождающихся четким и хорошо воспроизводимым (как в рассматриваемом случае) экзотермическим тепловым эффектом [23–25].

Экспериментальные данные для расчетов и построения кинетической модели реакции отверждения получены в единой серии экспериментов на приборе DSC-1 компании «Меттлер Толодо» (Швейцария).

Проведены экспериментальные исследования образцов из клеевого препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S) для углепластика ВКУ-59. Препреги сделаны на основе клеевого связующего ВСК-14-6 и высокопрочного углеродного жгутового наполнителя марки SYT49(S)-12K. Исследования проводили методом ДСК при разных скоростях нагрева: 5; 10 и 20 °С/мин в интервале температур – от 25 до 280 °С, в воздушной среде, в перфорированных алюминиевых тиглях объемом 40 мкл. Для проведения кинетических расчетов использовали программное обеспечение фирмы Netzsch-Thermokinetics. Расчеты проводили с использованием математической модели, которая характеризуется уравнением Аррениуса:

$$\frac{dc}{dt} = -A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(c, p), \quad (1)$$

$$f(c, p) = c^n \cdot p^a,$$

где $f(c, p)$ – функция, определяющая вид кинетического уравнения; A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; n – порядок реакции; c – концентрация исходного вещества; p – концентрация продукта; a – показатель степени.

При определении свойств образцов углепластика использована следующая нормативная документация:

– по ГОСТ Р 56755–2015 – по кривым реакции отверждения характеристические температуры и продолжительность реакции, а также энтальпия и степень превращения;

- по ГОСТ Р 56785–2015 – предел прочности, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении;
- по ГОСТ 33519–2015 – предел прочности при сжатии;
- по ГОСТ 56810–2015 – предел прочности при поперечном изгибе;
- по ГОСТ 32659–2014 – предел прочности при межслойном сдвиге;
- по ГОСТ 15139–73 – плотность.

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

Результаты и обсуждение

В результате исследований методом ДСК процессов отверждения экспериментальных композиций связующего в образцах препрегов углепластиков выбрана наиболее подходящая реакция отверждения.

Для данной реакции рассчитаны кинетические параметры: предэкспоненциальный множитель A (с^{-1}), энергия активации E_a (кДж/моль), значение порядка реакции n и показатель автоускорения.

Результаты математического моделирования и расчетов приведены на рис. 1–3 и в табл. 1.

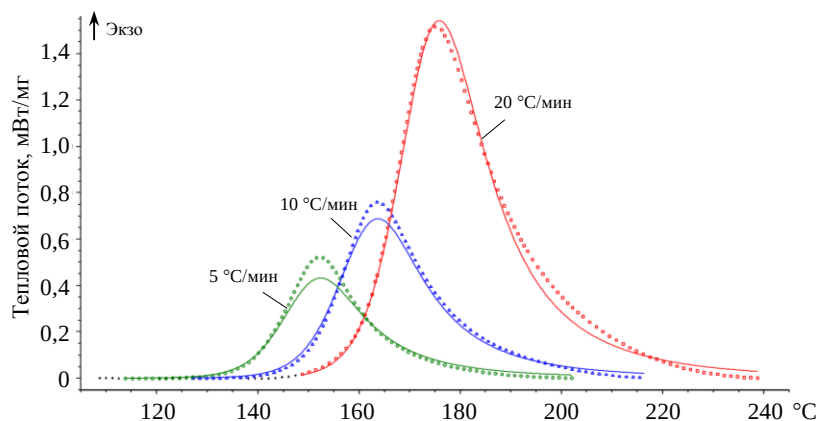


Рис. 1. Кривые ДСК реакции отверждения образцов клеевого препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S) при разных скоростях нагрева (точки – эксперимент; сплошная линия – расчет)

Сходимость экспериментальных кривых с расчетными кривыми (рис. 1) свидетельствует об адекватности выбранной модели отверждения экспериментальной композиции связующего в препреге.

В табл. 1 приведены кинетические параметры отверждения клеевого препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S) для углепластика ВКУ-59.

С учетом того, что в исследованных в данной статье связующем и клеевых препрегах использована бромсодержащая эпоксидная смола, представляет интерес сравнение полученные данные с аналогичными данными для материалов, не содержащих в молекулах брома.

По результатам проведенных кинетических исследований процессов отверждения связующего в препрегах проведен выбор режимов с целью получения контрольных образцов углепластиков с данной степенью отверждения. Расчет проводили с использованием универсальной программы Kinetics 3 фирмы Netzsch. В результате проведенных расчетов установлено, что процессы отверждения образцов на основе связующего марки ВСК-14-6 подчиняются кинетической модели Праута–Томкинса – реакции n -го порядка с автоускорением. Пример расчета представлен на рис. 1 и 2.

Таблица 1

**Кинетические параметры реакции отверждения (две стадии)
образцов клеевого препрега для углепластика ВКУ-59**

Показатели	Значения показателей
Предэкспоненциальный множитель: $A_1, \text{с}^{-1}$ $\log(A_1, \text{с}^{-1})$	81,9974 1,9138
Энергия активации $E_{a1}, \text{кДж/моль}$	38,1915
Порядок реакции n_1	0,8811
Константа автокатализа a_1	0,7503
Предэкспоненциальный множитель: $A_2, \text{с}^{-1}$ $\log(A_2, \text{с}^{-1})$	0,0166 -1,7788
Энергия активации $E_{a2}, \text{кДж/моль}$	0,1122
Порядок реакции n_2	1,3896
Константа автокатализа a_2	0,8458

На основании рассчитанных математических моделей процесса отверждения образцов препрега предложен температурно-временной режим отверждения клеевого препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S). Режим отверждения показан на рис. 2 и 3.

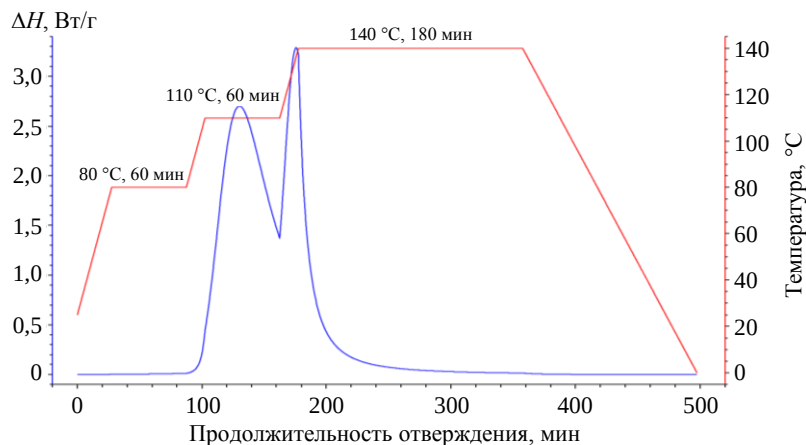


Рис. 2. Процесс тепловыделения (ΔH) реакции отверждения клеевого связующего ВСК-14-6 в препреге углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S)

Данный температурный режим отверждения выбран по аналогии с ранее использованным режимом отверждения для клеевого связующего ВСК-14-1 в клеевом препреге марки КМКУ-1.80.Э0,1, но без галогенсодержащего антипирена, а также опробован для получения материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

Как видно из данных рис. 2, процесс отверждения клеевого связующего в клеевом препреге марки КМКУ-6.80.SYT49(S) проходит в две стадии и заканчивается после выдержки препрега при температуре 140 °C в течение 180 мин. Подобранные температурно-временные условия для формирования клеевого препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S) до степени его отверждения ~99 %. Ступенчатый характер режима, длительный прогрев и медленная скорость охлаждения после окончания отверждения обусловлены необходимостью выдержки материала при повышенных температурах для равномерного прогрева по всему объему изделия и минимизации в нем внутренних напряжений. Кроме того, данный режим обусловлен возможностями большинства моделей технологического оборудования (автоклавов), используемого на предприятиях отрасли для изготовления ПКМ на основе клеевого препрега марки КМКУ-1.80.Э0,1.

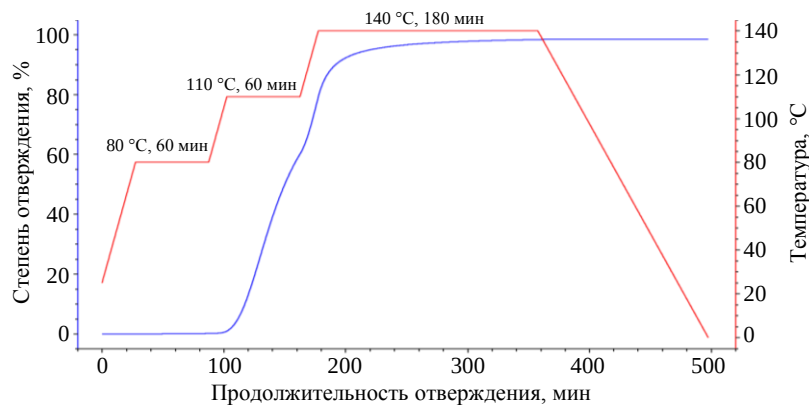


Рис. 3. Степень отверждения клеевого связующего ВСК-14-6 в клеевом препреге марки КМКУ-6.80.SYT49(S) для углепластика ВКУ-59

Как видно из данных рис. 3, степень отверждения клеевого препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S) достигает 98,7 %, что подтверждает корректность смоделированного режима.

По разработанному режиму отверждения автоклавным методом формования изготовлены плиты из углепластика ВКУ-59 на основе клеевого препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S) (ТУ 1-595-11-1775–2018) и проведено исследование их свойств в сравнении со свойствами плит из разработанного ранее углепластика на основе клеевого препрега марки КМКУ-1.80.Э0,1 с теплостойкостью 80 °C, которые представлены в табл. 2. Пластики изготовлены по одному и тому же режиму отверждения.

Таблица 2

Сравнительные свойства углепластика ВКУ-59 со схемой армирования [0]_n при температуре испытания 20 и 80 °C и аналога – на основе препрега КМКУ-1.80.Э0,1

Свойства	Значение свойств для материала				Квоты пре- восходства, %
	ВКУ-59		КМКУ-1.80.Э0,1		
	при температуре испытания, °С				
	20	80	20	80	20
Предел прочности, МПа:					
при растяжении (ГОСТ Р 56785–2015)	2510	2327	833	666	В 3 раза
при сжатии (ГОСТ 33519–2015)	1027	825	892	647	15
при поперечном изгибе (ГОСТ 56810–2015)	1824	1180	1130	1000	61
при межслойном сдвиге (ГОСТ 32659–2014)	80	55	83,3	55,9	–
Модуль упругости:					
при растяжении, ГПа (ГОСТ Р 56785–2015)	119	112	98	82	21
при сжатии, ГПа (ГОСТ 33519–2015)	127	115	94,5	84,3	35
при поперечном изгибе, МПа (ГОСТ 56810–2015)	120	101	71,5	66,6	68
Плотность углепластика, г/см ³ (ГОСТ 15139–73)	1,63		1,43		–
Теплостойкость, °С	80				

Анализ полученных результатов исследования комплекса физико-механических свойств образцов из углепластика ВКУ-59, отвержденного по разработанному режиму, показывает более высокие физико-механические характеристики по сравнению с аналогом на основе клеевого препрега марки КМКУ-1.80.Э0,1 (табл. 2). Так, сохранение прочности при растяжении и сжатии углепластика ВКУ-59 на основе клеевого препрега марки КМКУ-6.80.SYT49(S) при температуре испытания 80 °C составило от 60 до 93 % (в зависимости от вида и условий испытаний), что свидетельствует о его теплостойкости при температуре 80 °C.

Сохранение значений прочности при растяжении образцов из углепластика ВКУ-59 при температуре испытаний 20 °С составило от 86 до 93 %, квота превосходства над материалом-аналогом составила больше трех раз. Сохранение значений прочности при сжатии образцов из углепластика ВКУ-59 при температуре испытаний 80 °С составило от 60 до 80 % относительно значения при 20 °С, квота превосходства над материалом-аналогом составила 15 %. Сохранение значений прочности при изгибе образцов углепластика ВКУ-59 при температуре испытаний 80 °С составило 65 % относительно значения при 20 °С, квота превосходства над материалом-аналогом составила 61 %. Сохранение значений прочности при межслойном сдвиге образцов из углепластика ВКУ-59 при температуре испытаний 80 °С составило 69 % относительно значения при 20 °С.

По результатам исследований прочностных показателей установлено, что разработанный режим отверждения эпоксидной матрицы связующего ВСК-14-6 с углеродным жгутовым наполнителем марки SYT49(S)-12К показал высокий уровень сохранения прочностных свойств при температуре испытаний 80 °С.

Заключения

Таким образом, на основе термоаналитических исследований и кинетических расчетов показано, что механизм процесса отверждения препрега углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S) является двухстадийной реакцией. Для каждой стадии определены кинетические параметры. На основе рассчитанных кинетических параметров подобран режим формования плит углепластиков, определена степень полимеризации связующего в углепластике в процессе отверждения. Данный режим опробован на технологическом оборудовании.

Клеевое эпоксидное связующее с пониженной горючестью и дымообразующей способностью образует при отверждении при температуре 100–140 °С полимерную матрицу с высокими прочностными свойствами.

Наличие в составе клеевого связующего латентного отвердителя аминного типа с двумя катализаторами отверждения эпоксидных олигомеров снижает температуру отверждения полимерной матрицы до 140 °С и в сочетании с высокой жизнеспособностью позволяет получать клеевые препреги со сроком хранения не менее 6 мес при температуре от 0 до 8 °С, что существенно превосходит ближайшие аналоги импортных производителей.

Установлено, что предложенный режим отверждения эпоксидной матрицы связующего ВСК-14-6 с углеродным жгутовым наполнителем марки SYT49(S)-12К позволяет получить ПКМ с высоким уровнем сохранения прочностных свойств при температуре испытаний 80 °С.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
2. Каблов Е.Н., 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.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.

5. Старков А.И., Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Клеевые препреги пониженной горючести, предназначенные для изготовления интегральных и трехслойных сотовых конструкций авиационной техники // Труды ВИАМ. 2022. № 5 (111). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-41-52.
6. Постнов В.И., Качура С.М., Вешкин Е.А. Моделирование процесса отверждения полимерного связующего и изменения микротвердости в его объеме // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-92-99.
7. Антюфеева Н.В., Журавлева П.Л., Алексахин В.М., Куцевич К.Е. Влияние степени отверждения связующего на физико-механические свойства углепластика и микроструктуру межфазного слоя углеродное волокно/матрица // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 12. С. 26–30.
8. Антюфеева Н.В., Алексахин В.М., Столянков Ю.В. Определение степени отверждения ПКМ методами термического анализа // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 3 (36). С. 79–83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83.
9. Куцевич К.Е., Алексахин В.М., Петрова А.П., Антюфеева Н.В. Исследование кинетики реакций отверждения клеевых связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 11. С. 27–31.
10. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
11. Алексахин В.М., Большаков В.А., Соловьева Н.А., Раскутин А.Е. Влияние армирующих наполнителей на отверждение связующего для теплостойких полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2013. № 10. С. 49–54.
12. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Соловьева Н.А. Арамидные органопластики нового поколения для авиационных конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-368-378.
13. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Каримбаев Т.Д., Чернышев А.А. Арамидные органопластики для корпусов вентиляторов авиационных двигателей // Вопросы материаловедения. 2017. № 32 (90). С. 153–165.
14. Чурсова Л.В., Ткачук А.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Исследование механизма отверждения системы дигландиамид – эпоксициановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины // Клеи. Герметики. Технологии. 2014. № 8. С. 2–12.
15. Grenier-Loustalot M.F., Bente M.P., Grenier Ph. Reactivite du dicyandiamide vis a vis des groupements et N-epoxide-1. Mechanism reactionnel // European Polymer Journal. 1991. Vol. 27. No. 11. P. 1201–1216.
16. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: справочник. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
17. Баринов Д.Я. К выбору оптимальной толщины образца углепластика при измерениях теплопроводности импульсным методом // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 12. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 19.01.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-131-140.
18. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности «волокно–матрица» в углепластике 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.
19. Морозов С.В., Павлов Н.А., Зенин М.Н. Исследование влияния состава эпоксидного связующего на его физико-механические характеристики // Ползуновский вестник. 2020. № 1. С. 140–144. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2020.01.027.
20. Водовозов Г.А., Осипчик В.С., Мараховский К.М., Папина С.Н., Ключников С.А. Модификация эпоксисодержащего связующего для создания высокопрочных композитов // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX. № 10. С. 20–22.
21. Малаховский С.С., Панафидникова А.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Углепластики в современном мире: их свойства и применения // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. XXXIII. № 6. С. 62–64.
22. Чуцкова Е.Ю., Алексахин В.М., Баринов Д.Я., Дементьева Л.А. Опыт применения дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования кинетических закономерностей отверждения эпоксидного клея ВК-36Р // Труды ВИАМ. 2015. № 1. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12.

23. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // Труды ВИАМ. 2016. № 2 (38). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.01.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.
24. Алексашин В.М. Особенности взаимодействия компонентов и влияние их на процессы и технологию формирования эпоксидных органопластиков: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2001. 28 с.
25. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Ощепкова Т.Е. и др. Влияние химической природы эпоксидных связующих на некоторые свойства отвержденных композиций в процессе термостарения // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 7. С. 8–12.

References

1. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
2. 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 tekhnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
3. Kablov E.N., Startsev V.O., Inozemtsev A.A. The moisture absorption of structurally similar samples from polymer composite materials in open climatic conditions with application of thermal spikes. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
4. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing - the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
5. Starkov A.I., Kutsevich K.E., Tyumeneva T.Yu., Petrova A.P. Low-combustibility adhesive pre-pregs designed for the manufacture of integral and three-layer honeycomb structures aircraft technology. *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 19, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-41-52.
6. Postnov V.I., Kachura S.M., Veshkin E.A. Modeling of the curing process of a polymer resin and changes in microhardness in its volume. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 09, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-92-99.
7. Antyufeeva N.V., Zhuravleva P.L., Aleksashin V.M., Kutsevich K.E. Influence of the degree of curing of the binder on the physical and mechanical properties of carbon fiber and the microstructure of the interfacial layer carbon fiber/matrix. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 12, pp. 26–30.
8. Antyufeeva N.V., Aleksashin V.M., Stolyankov Yu.V. Polymer composite curing degree evaluation by thermal analysis test methods. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 3 (36), pp. 79–83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83.
9. Kutsevich K.E., Aleksashin V.M., Petrova A.P., Antyufeeva N.V. Investigation of the kinetics of curing reactions of adhesive binders. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 11, pp. 27–31.
10. 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 tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
11. Aleksashin V.M., Bolshakov V.A., Solovieva N.A., Raskutin A.E. Influence of reinforcing fillers on the curing of a binder for heat-resistant polymer composite materials. *Plasticheskiye massy*, 2013, no. 10, pp. 49–54.
12. Zhelezina G.F., Gulyaev I.N., Soloveva N.A. Aramide organic plastics of new generation for aviation designs. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. S, pp. 368–378. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-368-378.
13. Zhelezina G.F., Voinov S.I., Karimbaev T.D., Chernyshev A.A. Aramid organoplastics for aircraft engine fan casings. *Voprosy materialovedeniya*, 2017, no. 32 (90), pp. 153–165.
14. Chursova L.V., Tkachuk A.I., Panina N.N., Gurevich Ya.M., Babin A.N., Malkov G.V. Investigation of the curing mechanism of the system dicyandiamide – epoxydian oligomer in the presence of unsymmetrical urea. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2014, no. 8, pp. 2–12.

15. Grenier-Loustalot M.F., Bente M.P., Grenier Ph. Reactivite du dicyandiamide vis a vis des groupements et N-epoxide-1. Mechanism reactionnel. *European Polymer Journal*, 1991, vol. 27, no. 11, pp. 1201–1216.
16. Dulnev G.N., Zarichnyak Yu.P. *Thermal conductivity of mixtures and composite materials: a reference book*. Leningrad: Energiya, 1974, 264 p.
17. Barinov D.Ya. About selection of optimal thickness of the carbon sample for thermal conductivity measurements using laser flash method. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 12. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 19, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-131-140.
18. 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 tekhnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
19. Morozov S.V., Pavlov N.A., Zenin M.N. Study of the influence of the composition of an epoxy binder on its physical and mechanical characteristics. *Polzunovskiy Vestnik*, 2020, no. 1, pp. 140–144. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2020.01.027.
20. Vodovozov G.A., Osipchik V.S., Marakhovsky K.M., Papina S.N., Klyushnikov S.A. Modification of an epoxy-containing binder to create high-strength composites. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2015, vol. XXIX, no. 10, pp. 20–22.
21. Malakhovskiy S.S., Panafidnikova A.N., Kostromina N.V., Osipchik V.S. Carbon plastics in the modern world: their properties and applications. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2019, vol. XXXIII, no. 6, pp. 62–64.
22. Chutskova E.Yu., Aleksashin V.M., Barinov D.Ya., Dementyeva L.A. The differential scanning calorimetry application for kinetic regularities investigation of the epoxy adhesive VK-36R curing process. *Trudy VIAM*, 2015, no. 1, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 19, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-12-12.
23. Zelenina I.V., Gulyayev I.N., Kucherovskiy A.I., Mukhametov R.R. Heat-resistant CFRP for the impulse wheel of the centrifugal compressor. *Trudy VIAM*, 2016, no. 2 (38), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 19, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.
24. Aleksashin V.M. *Features of the interaction of components and their influence on the processes and technology of the formation of epoxy organoplastics*: authors thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2001, 28 p.
25. Fedoseev M.S., Derzhavinskaya L.F., Oshchepkova T.E. et al. Influence of the chemical nature of epoxy binders on some properties of cured compositions during thermal aging. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2012, no. 7, pp. 8–12.

Информация об авторах

Старков Алексей Игоревич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Куцевич Кирилл Евгеньевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Петрова Алефтина Петровна, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Антуфеева Наталья Викторовна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexey I. Starkov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Kirill E. Kutsevich, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleftina P. Petrova, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalya V. Antufeeva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 16.11.2021; получена после доработки 30.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 27.01.2023.
The article was submitted 16.11.2022; received in revised form 30.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 27.01.2023.

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-39-47

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ АНТИАДГЕЗИОННОГО СОСТАВА НА СВОБОДНУЮ ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Р.С. Савицкий¹, Ю.И. Судьин¹

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

Аннотация. В настоящее время доля полимерных композиционных материалов (ПКМ) в авиационной промышленности растет год от года, в связи с этим возрастает интерес к композитным формообразующим оснасткам. Данный интерес может быть объяснен тем, что вследствие сродства материалов формуемая деталь и оснастка имеют схожие коэффициенты линейного теплового расширения, посредством чего устраняются проблемы коробления и возникновения остаточных напряжений. Рассмотрены некоторые факторы влияния на эксплуатационные свойства оснасток для изготовления ПКМ, предложена методика контроля технологических свойств оснасток, продемонстрировано влияние антиадгезионных жидкостей на свободную поверхностную энергию ПКМ.

Ключевые слова: краевой угол смачивания, формование ПКМ, свободная поверхностная энергия (СПЭ), метод ОВРК, антиадгезионная жидкость

Для цитирования: Савицкий Р.С., Судьин Ю.И. Оценка влияния антиадгезионного состава на свободную поверхностную энергию углепластиков // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-39-47.

Scientific article

EVALUATION OF THE EFFECT OF ANTIADHESION COMPOSITION ON THE FREE SURFACE ENERGY OF CARBON FIBER-REINFORCED PLASTICS

R.S. Savitskiy¹, Yu.I. Sudin¹

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

Abstract. At present, the share of polymer composite materials (PCM) in the aviation industry is increasing year by year, which is why there is a growing interest in composite molding tooling. This interest can be explained by the fact that due to affinity of materials, a formed part and rigging have similar coefficients of thermal expansion, by means of which problems of warping and occurrence of residual stresses are eliminated. In article some factors of influence on service properties of tooling for PCM manufacturing are considered, the technique of control of tooling technological properties is offered, influence of antiadhesion liquids on free surface energy of PCM is shown.

Keywords: boundary wetting angle, PCM molding, free surface energy (FSE), OWRK method, anti-adhesion fluid

For citation: Savitskiy R.S., Sudin Yu.I. Evaluation of the effect of antiadhesion composition on the free surface energy of carbon fiber-reinforced plastics. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-39-47.

Введение

Изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ) используются повсеместно, но наибольшая доля их применения приходится на авиационно-космическую отрасль в связи с присущими им выдающимися свойствами: низкой плотностью, высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью и т. д. Использование ПКМ позволяет увеличить экономическую эффективность при эксплуатации летательных аппаратов [1–4].

Существует множество способов изготовления деталей из ПКМ, таких как контактное и инфузионное формование, намотка и прессование, а также формование из препрегов [5–7]. Однако при любом из них применяется формообразующее приспособление (технологическая оснастка, пресс-форма и т. д.). В настоящее время для изготовления изделий из ПКМ используются оснастки, выполненные из различных металлических сплавов или из композиционных материалов [8–10]. Оснастки из алюминиевых сплавов достаточно хорошо подвергаются механической обработке, однако они обладают высоким коэффициентом линейного теплового расширения (КЛТР), что накладывает существенные ограничения на применение данного материала, особенно при использовании высококачественных композиционных материалов авиационного назначения. В процессе формования изделия из ПКМ технологический пакет нагревают до температур 180–240 °С, при этом за счет высокого КЛТР материала оснастки происходит изменение ее геометрической формы, что в свою очередь приводит к изменению геометрической формы формируемого изделия из ПКМ по отношению к изначально заданной форме; проявлению такого эффекта, как коробление изделия (изменение геометрической формы изделия после снятия его с технологической оснастки); созданию остаточных напряжений, отрицательно влияющих на механические характеристики ПКМ. С учетом жестких требований к допускам и деформациям изделий авиационной техники наиболее приемлемым материалом для оснастки являются сами ПКМ, поскольку имеют свойства, близкие к свойствам формируемой детали, а также обладают меньшими плотностью и стоимостью по сравнению с оснастками из металла. Кроме того, к оснастке предъявляется ряд эксплуатационных требований, от которых зависит срок ее применения, в частности высокая твердость поверхности и герметичность для формования качественных деталей на ней [11]. Однако остается проблема обеспечения защиты от прилипания детали к оснастке в процессе формования ПКМ. Осуществляется это преимущественно путем применения разделительных (антиадгезионных) составов [12, 13] в виде суспензий, спреев, паст и порошков с различной природой основного компонента. Разделители наносят на поверхность форм намазыванием или распылением. Данные составы должны обеспечивать приемлемый уровень смачиваемости поверхности оснастки для того, чтобы, например, при выкладке полуфабриката ПКМ (препрега) он имел достаточную способность прилипать к поверхности, но недостаточную для того, чтобы связующее, содержащееся в нем, в процессе формования образовывало адгезионное соединение с субстратом. Помимо того, разделительный состав должен обеспечивать бездефектный и легкий съем детали с оснастки, а также минимизировать или исключать переход антиадгезионного покрытия на формируемое изделие. Однако формирование адгезионного соединения зависит также и от самого субстрата, т. е. от оснастки. Как известно, поверхность реальных твердых тел не бывает идеально гладкой, в связи с чем имеет смысл предварительно обрабатывать поверхность оснастки специальными порозаполняющими составами (либо грунтами), обеспечивающими усреднение шероховатости и высокое качество сцепления разделительного слоя с поверхностью оснастки. Необходимым (хотя и не всегда достаточным) условием высокой адгезии является хорошее смачивание, т. е. образование хорошо сформированной – без дефектов и пор – поверхности контакта между субстратом и адгезивом. Как следствие, существует масса переменных, способных влиять на качество изделия из ПКМ, а также

на состояние формообразующего приспособления, которые необходимо учитывать при серийном изготовлении деталей из ПКМ. Одним из таких способов является определение краевого угла смачивания (КУС).

Краевой угол смачивания представляет собой основной параметр, благодаря которому можно говорить о смачиваемости или несмачиваемости поверхности используемой жидкостью, его величина определяет межмолекулярное взаимодействие частиц твердого тела с частицами жидкости. Величина КУС определяется соотношением сил межмолекулярного взаимодействия внутри жидкой фазы и между молекулами жидкости и твердого тела на поверхности раздела. Силы когезии способствуют тому, чтобы капля воды оставалась сферой после контакта с поверхностью. Силы адгезии способствуют увеличению площади контакта «твердое тело–жидкость». Установление краевого угла – процесс кинетический, в течение которого угол смачивания меняется, достигая своего равновесного значения. Однако на практике значение равновесного угла достигается не всегда, и тогда используется краевой угол, измеренный при данном времени контакта. Значение КУС на практике может использоваться как один из показателей оценки эффективности разделительного состава.

Помимо упомянутого ранее КУС, имеет место и свободная поверхностная энергия (СПЭ) [14–17] – термодинамическая характеристика, определяющая способность материала к смачиванию, дающая оценку его гидрофобным либо гидрофильным свойствам; чем выше поверхностная энергия субстрата, тем лучше он смачивается адгезивом. Эта величина зависит от особенностей формирования поверхности, ее предистории и отражает избыток энергии в поверхностном слое субстрата, отнесенный к единице поверхности.

Материалы и методы

Основным методом, посредством которого определяется КУС определенной жидкости на субстрате, является метод лежащей капли, который и был применен в данной работе. Измерение КУС проводили с использованием автоматизированного оптического анализатора ОСА-15ЕС на исходных и обработанных антиадгезионным составом образцах углепластика на основе углеродного жгутового наполнителя и расплавленного эпоксидного связующего с габаритными размерами $(80 \pm 3) \times (80 \pm 3) \times (4,0 \pm 0,1)$ мм. Расчет СПЭ производили в среде программного продукта DataPhysicsSCA 20,21 по методу ОВРК (Оуэнса–Вендта–Рабея–Каельбле). В данной работе использовали тестовые жидкости: 1 – дистиллированную воду (ГОСТ Р 58144–2018); 2 – глицерин (ч.д.а.) (ГОСТ 6259–75). В качестве разделительной системы применяли грунт Frekote FMS и антиадгезионную смазку Frekote 770-NC; каждый из компонентов наносили на форму в строгом соответствии с рекомендациями изготовителя. Микрофотографии (рис. 1) поверхности обработанных образцов углепластика на основе углеродного жгутового наполнителя и расплавленного эпоксидного связующего получены с помощью инвертируемого микроскопа Olympus GX-41.

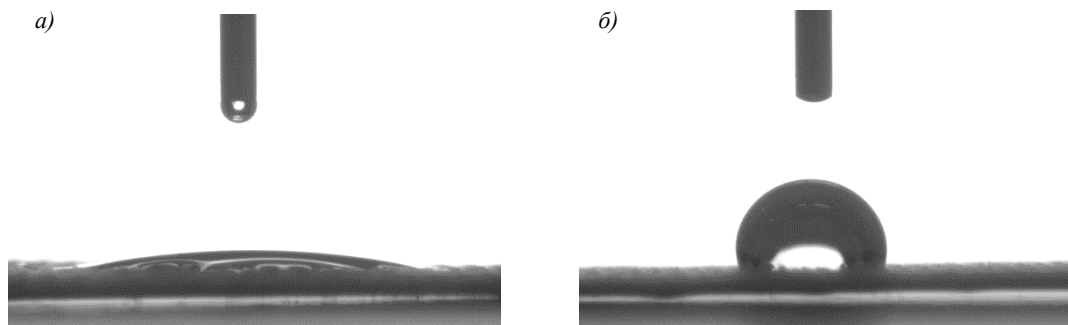


Рис. 1. Капля воды на гидрофильной (а) и гидрофобной (б) поверхностях

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

Результаты и обсуждение

Метод ОВРК основывается на представлении о том, что СПЭ является суммой полярной и дисперсионной составляющих. Под дисперсионной компонентой понимается энергия, отнесенная к лондоновскому взаимодействию, а под полярной составляющей – все остальные взаимодействия, включая кислотно-основное (донорно-акцепторное), водородное, дебаевское и кеезомовское. Свободная поверхностная энергия является скалярной физической величиной и выражает работу, необходимую для образования новой поверхности, в свою очередь поверхностное натяжение – величина векторная, однако в отношении жидкости понятия поверхностного натяжения и поверхностной энергии в количественном смысле равноценны [18]. В табл. 1 продемонстрированы значения поверхностного натяжения (σ_L) для используемых тестовых жидкостей при температуре 20 °С и его составляющих – полярной (σ_L^p) и дисперсионной (σ_L^d) частей, значения которых взяты из базы данных программного обеспечения.

Таблица 1

Значения поверхностного натяжения тестовых жидкостей и его составляющих при 20 °С для метода Оуэнса–Вендта–Рабеля–Каельбле

Тестовая жидкость	σ_L	σ_L^p	σ_L^d	Примечание
	мН/м			
1	72,8	46,8	26	По Gebhardt
2	64	30	34	По Van Oss et al.

Исходя из рекомендаций изготовителя антиадгезионных составов, производилась обработка поверхности образца углепластика на основе углеродного жгутового наполнителя и расплавленного эпоксидного связующего сначала грунтовкой марки Frekote FMS с последовательным нанесением трех ее слоев с учетом временных промежутков (порядка 15–20 мин), необходимых для сушки состава. Впоследствии на высушенный грунт наносили антиадгезив марки Frekote 770-NC в количестве трех слоев с высушиванием между нанесениями в течение от 5 до 10 мин до полного испарения растворителя.

В соответствии с рекомендациями производителя разделительные составы наносят различными способами. Так, разделительную смазку Frekote 770-NC рекомендуется наносить с помощью хлопчатобумажной ткани, смоченной и отжатой, не оставляя разводов, в три взаимно перпендикулярных слоя. Некоторые производители разделительных систем рекомендуют наносить покрытие с применением пульверизатора, малярных кистей, а также безворсовой тканью как при комнатной температуре оснастки, так и на разогретую поверхность. Все предложенные способы эффективны, но при детальном рассмотрении становится видна разница в качестве вновь образованного поверхностного антиадгезионного слоя, что почти не заметно при первом съеме, однако может оказывать значительное влияние при последующем многократном использовании оснастки (рис. 2).

Значения КУС для исходного образца углепластика на основе углеродного жгутового наполнителя и расплавленного эпоксидного связующего и для образца углепластика, обработанного антиадгезивным составом, представлены в табл. 2.

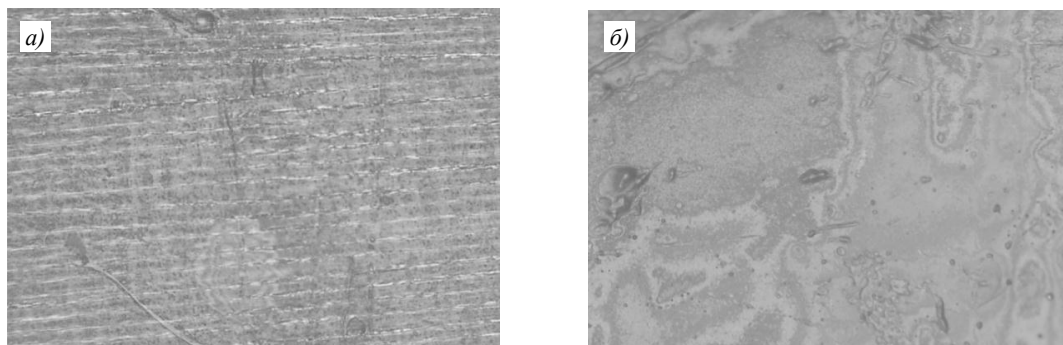


Рис. 2. Микрофотографии ($\times 50$) поверхности образца углепластика, обработанного антиадгезивом Frekote 770-NC кистью (а) и хлопчатобумажной тканью (б)

Таблица 2

**Результаты измерения краевого угла смачивания (КУС)
тестовых жидкостей на поверхности образцов углепластика
(исходного и обработанного антиадгезионным составом)**

Тестовая жидкость	Значения КУС*, градус, на поверхности	
	исходной	обработанной
1	<u>73,5–87,9</u> 80,9	<u>105,4–110,5</u> 108,19
2	<u>68,5–75,71</u> 71,9	<u>98,4–102,5</u> 101,07

* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее.

При рассмотрении полученных результатов очевидно, что смачиваемость поверхности после нанесения антиадгезива ухудшается, переходя из состояния частичного смачивания в случае исходной поверхности (КУС составляет <90 градусов) к состоянию несмачивания для обработанной поверхности (КУС составляет ≥ 90 градусов). При этом устанавливается термодинамическая невыгодность самопроизвольного растекания как первой, так и второй тестовых жидкостей. Усредненные значения КУС для тестовых жидкостей 1 и 2 применены для вычисления СПЭ методом ОВРК (табл. 3).

Таблица 3

Результаты расчета свободной поверхностной энергии углепластика в исходном состоянии и после обработки поверхности антиадгезивом (коэффициент корреляции 1)

Поверхность	σ_s	σ_s^p	σ_s^d
	мН/м		
В исходном состоянии	29,1	7,1	22,0
После обработки антиадгезивом	12,4	1,40	11,0

При сравнении значений СПЭ для исходного и обработанного образцов видно, что СПЭ обработанного образца уменьшилась в $\sim 2,35$ раза. По этой разнице можно оценивать эффективность разделительного состава для конкретного материала, однако следует учитывать, что ресурс покрытия, очевидно, не бесконечен, и следует принимать во внимание не только эффект антиадгезива на СПЭ, но и максимально возможное количество технологических операций съема детали с оснастки после нанесения покрытия. Для дальнейшего практического применения полученных данных необходимо оценивать ресурс антиадгезионного покрытия и отслеживать его по нарастанию СПЭ до значений, соответствующих исходному материалу, попутно обращая внимание на показатели шероховатости

поверхности и ее внешний вид в целях контроля качества формируемого изделия. Наглядно процесс контроля поверхности формообразующей оснастки можно изобразить на накопительной гистограмме (рис. 3), в которую включаются значения полярной и дисперсионной составляющих СПЭ после определенного количества съёмов формируемой детали, что фиксируется по направлению оси $0x$, где за 0 принимается значение СПЭ и ее составляющих для исходного материала, а цифрой I отмечается СПЭ образца непосредственно после обработки антиадгезивом. Далее СПЭ обозначается как 1, 2, ..., n после соответствующего съема.

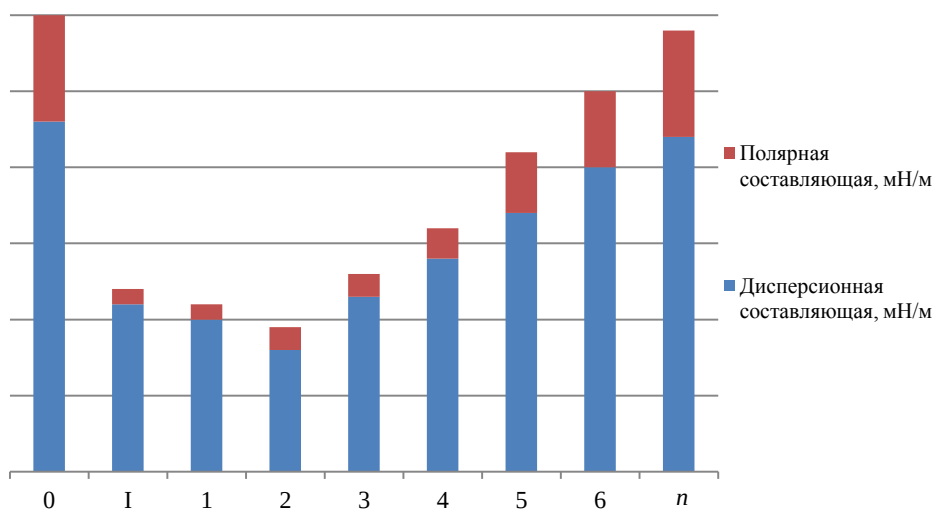


Рис. 3. Свободная поверхностная энергия (мН/м) для некоторого образца после n -го количества съёмов, представленная в виде накопительной гистограммы в целях оценки качества антиадгезионного покрытия

При достижении значений СПЭ уровня исходного образца ресурс антиадгезионного слоя можно считать исчерпанным, после чего необходимо полностью удалить его с поверхности оснастки и нанести покрытие заново, либо же с помощью корректирующего слоя нивелировать износ антиадгезива. Частота нанесения корректирующего покрытия зависит от типа полимеров, образующихся в результате формования ПКМ, конфигурации самой формы и степени ее износа. Как отмечено ранее, параллельно контролю СПЭ необходимо контролировать шероховатость формообразующей оснастки и ее внешний вид, для того чтобы избежать нежелательных дефектов на поверхности формируемого изделия. Ввиду того, что метод лежащей капли может не в полной мере отразить влияние на внешний вид получаемого изделия, так как затрагивает небольшую область образца при измерении, необходим комплексный подход к оценке поверхностного слоя антиадгезива на ПКМ. Использовать данный метод для исследования эффективности разделительного покрытия целесообразно до полномасштабных работ на ответственных оснастках с применением небольших образцов из аналогичного оснасткам материала. После соответствующих исследований можно делать выводы о ресурсе покрытия на данном ПКМ, его внешнем виде и антиадгезионных свойствах, а также планировать обновление покрытия.

Заключения

Анализ полученных результатов при проведении исследования по влиянию антиадгезионного состава на СПЭ углепластика демонстрирует значительное уменьшение этого показателя после нанесения покрытия на ПКМ. Следует отметить, что полярная

составляющая СПЭ также существенно сокращается в сравнении с исходным образцом углепластика, что может свидетельствовать об уменьшении влияния на СПЭ сильных взаимодействий и водородных связей. Данную составляющую особенно важно учитывать, так как именно она отражает активность поверхности при адгезионном контакте, поэтому по уменьшению ее значения можно судить об эффективности разделительного покрытия для конкретного материала. Оценивать следует не только эффективность разделяющего слоя непосредственно после его нанесения на оснастку, но и в процессе выполнения операций съема деталей в целях своевременного обновления и корректировки покрытия, что также можно оценивать через СПЭ, а точнее – через ее возрастание по отношению к исходным данным после нанесения покрытия. Поэтому интересными можно назвать исследования, направленные на установление взаимосвязи между видом наносимого антиадгезионного покрытия, способом нанесения и влиянием покрытия на СПЭ как в целом, так и по составляющим, с учетом ее изменения в процессе проведения технологических операций съема детали с оснастки. Подобные работы позволили бы сделать вывод о наиболее эффективных, износостойких и экономически выгодных разделительных составах.

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. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 24–42.
3. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексакин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 5–11.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // *Труды ВИАМ*. 2014. № 4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
6. Вешкин Е.А. Особенности безавтоклавного формования низкопористых ПКМ // *Труды ВИАМ*. 2016. № 2 (38). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2022). DOI: 10.1857/2307-6046-2016-0-2-7-7.
7. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносов А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
8. Лопатин А.Н., Зверков И.Д. Изготовление формообразующей оснастки аддитивными методами для композитных деталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
9. Малюгин А.С., Смирнов М.М. Разработка крупногабаритной неметаллической оснастки для формования деталей на основе полиуретанов и гибридных пластиков // *Труды МАИ*. 2010. № 38. С. 22–24.
10. Ткачук А.И., Терехов И.В., Гуревич Я.М., Кудрявцева А.Н. Применение бисмалеимидного связующего марки ВСТ-57 для получения теплостойких размеростабильных оснасток из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 32–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-32-40.
11. Оснастка для формования изделий из полимерных композиционных материалов и способ ее изготовления: пат. 2630798 Рос. Федерация. № 2016134245; заявл. 22.08.16; опубл. 13.09.17.

12. Руппель В. Новейшие разработки в сфере антиадгезионных составов и покрытий для мастер-моделей и оснастки в производстве композитных изделий // Композитный мир. 2016. № 5 (68). С. 32–35.
13. Постнов В.И., Петухов В.И., Макрушин К.В., Юдин А.А. Исследование антиадгезионных покрытий при формовании панелей интерьера с гелекотным слоем // Авиационные материалы и технологии. 2009. № 3 (12). С. 23–25.
14. Баранников А.А., Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Куршев Е.В. Влияние плазмы атмосферного давления на прочность клеевого соединения на основе углепластика // Труды ВИАМ. 2021. № 12 (106). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-47-54.
15. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А. Применение плазмы атмосферного давления как способ подготовки поверхности полимерных композиционных материалов под склеивание // Сб. докл. V Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. С. 177–195.
16. Бабаян А.Л. Поверхностная энергия полимеров (эластомерных композиций): сравнительный анализ значений поверхностной энергии с параметрами дефектности полимеров // Научный журнал КубГАУ. 2017. № 131. С. 300–309.
17. Лангер М., Отто Д. Методы исследования поверхностных характеристик полимеров после плазменной обработки. Сравнительный анализ // Аналитика. 2018. № 2. С. 68–74. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.39.2.68.74.
18. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978. 176 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., 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.
3. Gunyaev G.M., Kablov E.N., Aleksashin V.M. Modification of structural carbon fiber plastics with carbon nanoparticles. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 5–11.
4. 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.
5. Postnova M.V., Postnov V.I. Development experience out-of-autoclave methods of formation PCM *Trudy VIAM*, 2014, no. 4, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 23, 2022). DOI 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
6. Veshkin E.A. Features of out-of-autoclave forming of poor-porous PCM. *Trudy VIAM*, 2016, no. 2 (38), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 25, 2022). DOI: 10.1857/2307-6046-2016-0-2-7-7.
7. Kolpachkov E.D., Petrova A.P., Kurnosov A.O., Sokolov I.I. Methods of molding aviation products from PCM (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
8. Lopatin A.N., Zverkov I.D. Shaping molding tools production for composite parts by means of additive technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55). pp. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
9. Malyugin A.S., Smirnov M.M. Development of large-sized non-metallic tooling for molding parts based on polyurethanes and hybrid plastics. *Trudy MAI*, 2010, no. 38, pp. 22–24.
10. Tkachuk A.I., Terekhov I.V., Gurevich Ya.M., Kudryavtseva A.N. Application of bismaleimide VST-57 binder for obtaining heat-resistant dimensionally stable molds from polymer composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 32–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-32-40.

11. *Equipment for molding products from polymer composite materials and method of its manufacture*: pat. 2630798 Rus. Federation, no. 2016134245; filed 22.08.16; publ. 13.09.17.
12. Ruppel V. Latest developments in the field of anti-adhesive compounds and coatings for master models and tooling in the production of composite products. *Kompozitnyy mir*, 2016, no. 5 (68), pp. 32–35.
13. Postnov V.I., Petukhov V.I., Makrushin K.V., Yudin A.A. Investigation of anti-adhesive coatings during the molding of interior panels with a gelcoat layer. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2009, no. 3 (12), pp. 23–25.
14. Barannikov A.A., Satdinov R.A., Veshkin E.A., Kurshev E.V. The effect of atmospheric pressure plasma on the strength of an adhesive bond based on CFPR. *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-47-54.
15. Barannikov A.A., Postnov V.I., Veshkin E.A., Satdinov R.A. The use of atmospheric pressure plasma as a method of preparing the surface of polymer composite materials for gluing. *Reports of V All-Rus. sci.-tech. conf. "Polymer composite materials and production technologies of a new generation"*. Moscow: NRC "Kurchatov Institute" – VIAM, 2021, pp. 177–195.
16. Babayan A.L. Surface energy of polymers (elastomer compositions): comparative analysis of surface energy values with polymer defectiveness parameters. *Nauchnyy zhurnal KubGAU*, 2017, no. 131, pp. 300–309.
17. Langer M., Otto D. Methods for studying the surface characteristics of polymers after plasma treatment. Comparative analysis. *Analitika*, 2018, no. 2, pp. 68–74. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.39.2.68.74.
18. Missol V. *Surface energy of phase separation in metals*. Moscow: Metallurgiya, 1978. 176 p.

Информация об авторах

Савицкий Руслан Сергеевич, инженер-технолог 3 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Судьин Юрий Иванович, инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ruslan S. Savitskiy, Third Category Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Yury I. Sudin, Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; получена после доработки 13.10.2022;
одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.10.2022.
The article was submitted 11.08.2022; received in revised form 13.10.2022;
approved and accepted for publication after reviewing 13.10.2022.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-48-57

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ ПРЕПРЕГА НА КОРОВЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ПКМ НА ЕГО ОСНОВЕ

Р.С. Савицкий¹, А.Р. Галиуллин¹, О.Ю. Мантусова¹, Е.А. Вешкин¹

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

Аннотация. Исследовано влияние времени хранения выложенного и неотвержденного полимерного композиционного материала из углепластика на основе жгутового наполнителя, однонаправленной углеродной ткани и равнопрочной углеродной ткани перед автоклавным формованием на возникновение процесса коробления плоских монолитных элементов. Установлено, что длительное (более пяти дней) хранение препрега после выкладки перед формованием негативно сказывается на короблении панели. Разработка технологических рекомендаций в соответствии с полученными результатами обеспечит снижение доли брака готовых изделий.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, коробление плоских крупногабаритных изделий, автоклавная технология, углепластик

Для цитирования: Савицкий Р.С., Галиуллин А.Р., Мантусова О.Ю., Вешкин Е.А. Оценка влияния времени хранения препрега на коробление и свойства ПКМ на его основе // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-48-57.

Scientific article

VALUATION OF THE EFFECT OF PREPREG STORAGE TIME ON WARPING AND PCM PROPERTIES BASED ON IT

R.S. Savitskiy¹, A.R. Galiullin¹, O.Yu. Mantusova¹, E.A. Veshkin¹

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 study of the effect of the storage time of lined and uncured polymer composite material made of carbon fiber based on a bundle filler, unidirectional carbon fabric and equal-strength carbon fabric before autoclave forming on the occurrence of the warping process of flat monolithic elements. It was found that prolonged (more than five days) storage of the prepreg after laying out before molding negatively affects the warping of the panel. The development of technological recommendations in accordance with the results obtained will ensure a reduction in the share of defective finished products.

Keywords: polymer composite material, warping of large-sized flat products, autoclave technology, strength, carbon fiber

For citation: Savitskiy R.S., Galiullin A.R., Mantusova O.Yu., Veshkin E.A. Valuation of the effect of prepreg storage time on warping and PCM properties based on it. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-48-57.

Введение

Снижение массы и повышение ресурса летательных аппаратов не представляются возможными без применения материалов нового поколения и принципиально новых подходов к созданию элементов конструкции из них. Одним из основных направлений для решения данной задачи является использование в конструкциях авиационной техники полимерных композиционных материалов (ПКМ). Данный тип материалов применяется в отечественном самолетостроении с 1960-х гг., и объем доли ПКМ в летательных аппаратах постоянно растет. Это обусловлено их свойствами (низкой плотностью, высокой прочностью, коррозионной стойкостью и т. д.) и возможностью создания интегральной конструкции без применения механических крепежей [1–3]. Однако ужесточение требований к авиационным изделиям отражается и на материалах, а также способах их переработки, так как процесс создания конструкции из ПКМ единый: материал–технология–конструкция, т. е. разрабатываются новые связующие, изучаются современные способы получения армирующих наполнителей и используются автоматизированные технологии [4–10].

При разработке новых ПКМ и технологических операций изготовления из них изделий необходимо учитывать изменения технологических свойств, возникающих на различных стадиях их переработки. В процессе формования изделий из ПКМ вследствие деформационных изменений связующего при его отверждении в объеме готового материала могут возникать остаточные напряжения ввиду разных значений температурного коэффициента линейного расширения наполнителя и матрицы. Такие напряжения оказывают влияние на качественные показатели продукции – на образование таких дефектов, как коробление, расслоение и др. [11], что может приводить к сложностям при окончательной сборке изделия. Коробление (изменение геометрической формы) зачастую возникает при изготовлении крупногабаритных деталей из ПКМ и приводит к их отбраковке. Попытки исправить коробление путем высокотемпературной стабилизации готового изделия могут приводить к растрескиванию матрицы в нем. В связи с увеличением доли крупногабаритных монолитных панелей из ПКМ в конструкции современного планера [2], минимизация коробления при формовании изделия является актуальной задачей.

В настоящее время данная проблема требует решения и рассматривается специалистами авиационных предприятий и учеными. По всему миру увеличение новых перспективных разработок в области ПКМ в соответствии с потребностями отрасли требует новых методов для изучения их технологических свойств. Созданию и разработке математических моделей и методик по изучению влияния остаточных напряжений на коробление и долговечность ПКМ, их расчету и прогнозированию посвящено много работ – в частности [11–15], тогда как влияние технологических параметров на степень коробления мало изучено. В работах [16, 17] опубликованы результаты исследования влияния содержания связующего и схемы армирования на коробление плоских образцов монолитных панелей на основе стеклопластика, а также отклонения угла укладки монослоя на коробление нервюры из углепластика.

Цель данной работы – анализ причин возникновения коробления на этапах изготовления изделия, поиск путей их решения при формовании крупногабаритных деталей из углепластика, выявление возможной закономерности между короблением изделия и продолжительностью цикла его изготовления, начинающегося с момента термостатирования препрега, выкладки на формообразующую оснастку и до проведения режима формования.

Для достижения поставленной цели проведено исследование влияния времени хранения выложенных в заготовку и неотвержденных слоев препрега углепластика перед формованием в автоклаве на возникновение процесса коробления плоских монолитных элементов и на их прочностные свойства, а также исследование препрега методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Материалы и методы

В данной работе проведено исследование влияния времени выдержки в условиях цеха выложенного препрега на свойства готового изделия. Объектом исследования выбраны плоские плиты размером 1000×200 мм. Указанный габаритный размер выбран на основе существующего элемента ПКМ, используемого в летательном аппарате. Количество слоев, схема армирования, а также продолжительность цикла изготовления плиты выбраны в соответствии с чертежом на данный элемент конструкции летательного аппарата. Панели изготовлены из препрегов углепластиков на основе углеродного жгутового наполнителя, однонаправленной и равнопрочной углеродных тканей и расплавленного эпоксидного связующего. Подобные препреги могут применяться для изготовления высоконагруженных конструкций планера авиационной техники, деталей фюзеляжа, крыла и хвостового оперения методом ручной или механизированной выкладки препрега с последующим формованием в автоклаве. Изделия, изготовленные из указанных препрегов, могут эксплуатироваться в диапазоне температур от –60 до +120 °С (в условиях высокой влажности – вплоть до температуры +80 °С) – в частности, они применяются в деталях мотогондолы авиационных двигателей [4]. Указанные конструкции являются крупногабаритными, трудоемкими в изготовлении, имеют сложную геометрическую форму, что увеличивает цикл изготовления данных деталей – с момента термостатирования препрегов, после морозильной камеры и до момента проведения режима формования. Одновременно подобные конструкции являются многослойными и местами достигают толщины >10 мм. Это приводит к необходимости проведения технологических операций послойного уплотнения слоев препрега – так называемых подформовок, что в свою очередь значительно увеличивает цикл производства крупногабаритных деталей из углепластиков.

В настоящее время существует множество методов определения характеристик препрега, но для оценки влияния на их изменение длительности его хранения, а также на изменение свойств плит на его основе выбрали следующие:

- определение коробления в отформованном изделии;
- определение предела прочности и модуля упругости при изгибе на испытательной машине Zwick/Roell Z050 (ГОСТ 25.604–82);
- определение толщины монослоев в отформованных панелях;
- ДСК-анализ препрегов (ГОСТ Р 56755–2015).

Известно, что в процессе хранения препрега, как на основе растворных, так и расплавных связующих, меняются его технологические свойства: липкость, содержание растворимых и летучих веществ, температура начала активной реакции отверждения, время гелеобразования связующего в препреге и др. [18]. В условиях производства выкладка и последующее вакуумно-автоклавное формование крупногабаритной монолитной детали (в зависимости от ее толщины) может составлять в среднем от одного дня и более. В связи с этим были изготовлены плиты для исследования. Особенностью их изготовления являлся временной промежуток при хранении заготовок в диапазоне температур 20–24 °С – с момента начала термостатирования препрега перед выкладкой, выкладки и до вакуум-автоклавного формования: в течение 1, 5, 8 и 11 сут – для плит, изготовленных из препрегов углепластика на основе однонаправленной и равнопрочной углеродных тканей, и 5, 8 и 11 дней – для панелей, изготовленных из препрега углепластика на основе углеродного жгутового наполнителя.

Выкладку слоев препрега проводили на оснастке из углепластика, изготовленного из сходного по составу связующего. Использование оснастки из ПКМ позволяет снизить коробление формуемой панели за счет уменьшения разницы между значениями температурного коэффициента линейного расширения материала оснастки и изделия. Панели предварительно вакуумировали при разряжении $(8-9) \cdot 10^{-2}$ МПа. Единовременное формование комплектов панелей из каждого препрега с различным временем

хранения проводили по режиму в соответствии с нормативной документацией на препрег углепластика. При проведении технологического режима формования использовали автоклав фирмы MAGNABOSKO 1500×3000.

Измерение коробления путем замера зазоров между отформованными в автоклаве плитами из углепластика и оснасткой проводили в соответствии со схемами, представленными на рис. 1. Данная методика измерения основана на определении величины зазора между отформованной плитой и оснасткой. Измерение проводили с помощью металлической измерительной линейки по ГОСТ 427–75 и металлических щупов по ГОСТ 882–75.

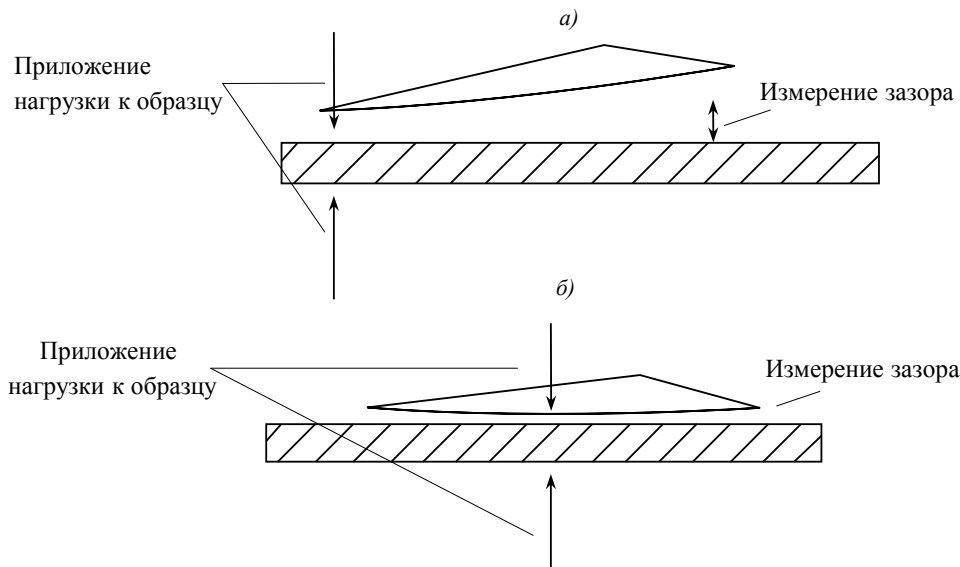


Рис. 1. Схема замеров зазоров при приложении нагрузки к образцу у конца панели (а) и по центру (б)

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

Результаты и обсуждение

Результаты замеров величины полученных зазоров после автоклавного формования представлены в табл. 1 и 2. Следует отметить, что коробление панелей, изготовленных из препрега углепластика на основе жгутового наполнителя, произошло в поперечном сечении. Установлено также, что с увеличением количества дней хранения препрега до формования увеличивается и коэффициент вариации. Коробление панелей, изготовленных из препрегов углепластика на основе однонаправленной и равнопрочной углеродных тканей, произошло в продольном сечении, что может объясняться разницей в структуре армирующих волокон.

Таблица 1

Коробление панелей из препрега углепластика на основе жгутового наполнителя

Количество зазоров	5 дней		8 дней		11 дней	
	Величина зазора, мм	Коэффициент вариации, %	Величина зазора, мм	Коэффициент вариации, %	Величина зазора, мм	Коэффициент вариации, %
1	1,58	19	1,82	31	4,29	42
2	0,91	15	1,05	10	1,86	16

Таблица 2

**Коробление панелей из препрега углепластика
на основе однонаправленной и равнопрочной углеродных тканей**

Количество зазоров	1 день		5 дней		8 дней		11 дней	
	Величина зазора, мм	Коэффициент вариации, %	Величина зазора, мм	Коэффициент вариации, %	Величина зазора, мм	Коэффициент вариации, %	Величина зазора, мм	Коэффициент вариации, %
<i>Однонаправленная ткань</i>								
1	0,3	86	0,7	84	2,1	67	3,9	8
2	0,7	73	1,2	80	3,5	35	3,8	18
<i>Равнопрочная ткань</i>								
1	0,3	86	2,2	16	2,4	32	0,5	82
2	0,7	52	3,8	11	4,9	11	0,4	53

Как видно из результатов замеров, зазоры увеличиваются в зависимости от длительности выдержки выложенной заготовки плиты в цехе, что свидетельствует об изменении свойств препрегов. Следует отметить, что результаты замеров коробления плит на основе равнопрочной углеродной ткани после 11 сут выдержки заготовки в среднем меньше, чем на плите после 8 сут выдержки. Данную аномалию можно объяснить варьированием свойств препрега.

Для изучения зависимости прочностных свойств плит углепластиков от времени хранения выложенных заготовок до формования в автоклаве определяли механические свойства. Из отформованных панелей из ПКМ с помощью механической обработки вырезали образцы для проведения испытаний в соответствии с ГОСТ 25.604–82 и определяли предел прочности при статическом изгибе. Данный метод используется для изучения поведения образцов из ПКМ для испытания при трехточечном изгибе и для определения прочности при изгибе (отношения максимального изгибающего момента в момент разрушения образца к моменту сопротивления сечения при изгибе) и модуля упругости при изгибе. Сущность метода заключается в том, что образец для испытания, свободно лежащий на двух опорах, кратковременно нагружают сосредоточенной нагрузкой в середине между опорами до полного разрушения. Испытание образцов на определение предела прочности при статическом изгибе позволяет оценить, насколько хорошо материал сопротивляется изгибу. Данный вид испытаний наиболее информативен, так как на образец воздействуют вертикальные и горизонтальные силы, верхние слои образца подвергаются сжатию, а нижние слои – растяжению. Испытания проводили на образцах, установленных на опорах наконечника испытательной машины Zwick/Roell Z050, прогибом вниз и вверх. Результаты испытаний представлены в табл. 3–5.

Таблица 3

Результаты испытаний образцов из препрега углепластика на основе жгутового наполнителя

Время хранения препрега, дней	Толщина образца, мм	Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Коэффициент вариации, %
<i>Образцы, установленные прогибом вверх</i>				
5	4,43	46	445	5
8	4,52	44	405	4
11	4,39	45	415	5
<i>Образцы, установленные прогибом вниз</i>				
5	4,48	42	595	8
8	4,49	44	485	20
11	4,37	44	565	5

Таблица 4

**Результаты испытаний образцов из препрега углепластика
на основе однонаправленной углеродной ткани**

Время хранения препрега, дней	Толщина образца, мм	Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Коэффициент вариации, %
<i>Образцы, установленные прогибом вверх</i>				
1	2,58	54	700	6
5	2,63	45	548	4
8	2,71	41	453	12
11	2,76	32	603	6
<i>Образцы, установленные прогибом вниз</i>				
1	2,58	54	811	6
5	2,64	55	831	6
8	2,73	40	712	3
11	2,75	49	714	6

Таблица 5

**Результаты испытаний образцов из препрега углепластика
на основе равнопрочной углеродной ткани**

Время хранения препрега, дней	Толщина образца, мм	Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Коэффициент вариации, %
<i>Образцы, установленные прогибом вверх</i>				
1	2,61	48	720	5
5	2,69	49	739	4
8	2,61	46	777	6
11	2,72	47	745	6
<i>Образцы, установленные прогибом вниз</i>				
1	2,61	48	769	4
5	2,66	50	772	5
8	2,71	47	784	2
11	2,73	48	801	3

Из представленных в табл. 3–5 данных можно сделать вывод, что значения предела прочности и модуля упругости при статическом изгибе образцов из плит углепластика не снижаются с увеличением времени хранения заготовок из слоев препрега при температуре 22–24 °С до проведения режима формования.

При этом замечено, что при увеличении времени хранения препрега толщина отформованного изделия увеличивается в большую сторону. Это может быть связано с повышением вязкости связующего, что в свою очередь приводит к изменению толщины монослоя.

Проведен ДСК-анализ препрегов углепластика на основе однонаправленной и равнопрочной углеродных тканей с различным временем хранения. Измерения производили в соответствии с ГОСТ Р 56755–2015. Результаты ДСК-анализа приведены на рис. 2.

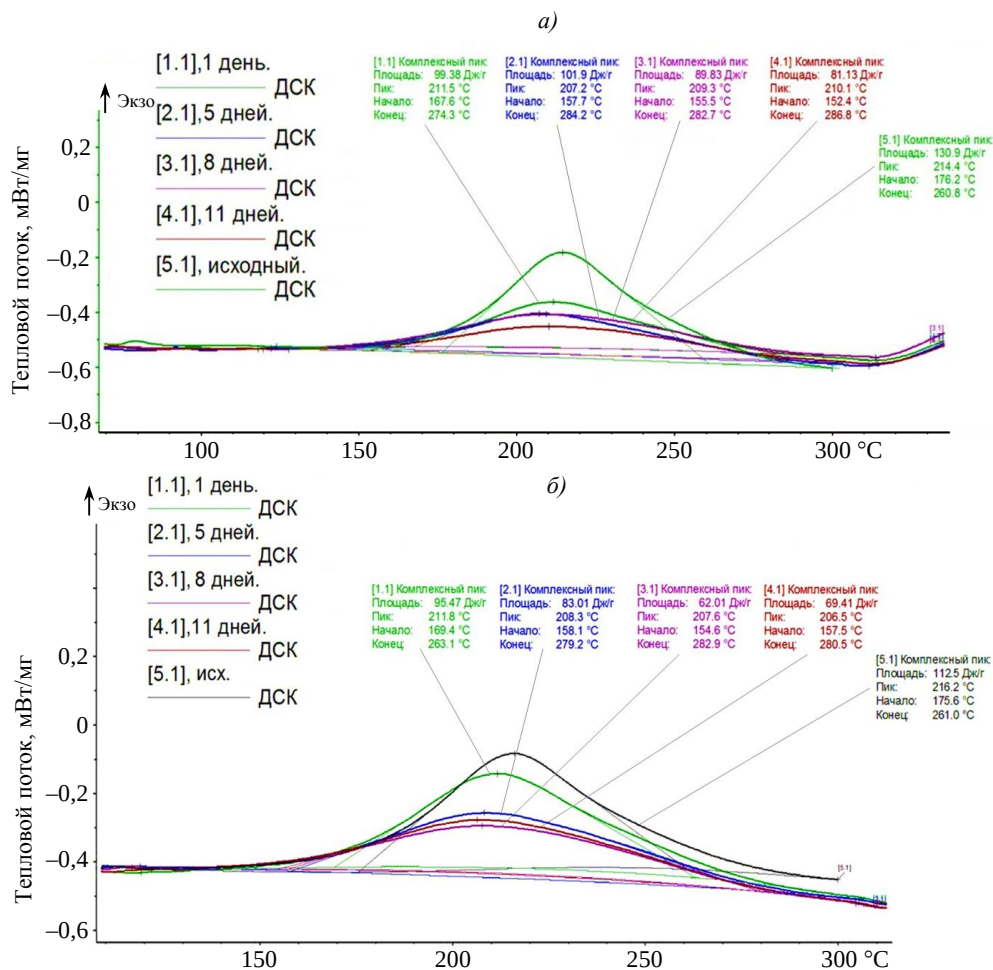


Рис. 2. Кривые ДСК-анализа образцов препрега на основе однонаправленной (а) и равнопрочной (б) углеродных тканей с временем хранения 1, 5, 8 и 11 дней

По результатам ДСК-анализа видно, что начиная с первого дня хранения наблюдается тенденция смещения вправо времени завершения реакции и времени начала повышения температуры пика, одновременно уменьшается количество удельной тепловой мощности, а также происходит изменение формы пика энтальпии. По мере увеличения продолжительности выдержки заготовок препрега пик становится более пологим и занимает больший температурный диапазон, а значит, изменяется кинетика полимеризации связующего, что может оказать влияние на процесс формования детали. Общее направление изменения параметров для препрега углепластика на основе однонаправленной углеродной ткани аналогично изменению для препрега углепластика на основе равнопрочной углеродной ткани, что ожидаемо, так как марка связующего идентична, а меняется только углеродный наполнитель, однако существует разница в количестве связующего в препреге.

Заключения

На основании исследования плит из углепластика на основе расплавного эпоксидного связующего выявлены и проанализированы некоторые факторы, которые могут повлиять на коробление деталей. Анализ полученных результатов исследования по влиянию продолжительности выдержки заготовок из слоев препрега углепластика до вакуум-автоклавного формования указывает на то, что физико-механические свойства

плит ПКМ соответствуют требованиям нормативной документации, однако наблюдается изменение величины коробления плоских монолитных крупногабаритных плит из углепластика, которая значительно возрастает с увеличением времени выдержки. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что допустимое время нахождения выложенной и неотформованной детали при температуре 20–24 °С соответствует нормативной документации на материал, но следует отметить, что при хранении препрегов в условиях холодильника срок их жизнеспособности возрастает. Выявлено, что при увеличении коэффициента вариации средние значения предела прочности и модуля упругости панелей при статическом изгибе не снижаются. Таким образом, при планировании работ по изготовлению крупногабаритных панелей из углепластиков следует учитывать этот фактор, что должно позволить уменьшить коробление деталей и тем самым оптимизировать их производство для летательных аппаратов. Однако требуются дополнительные исследования влияния толщины плиты на величину коробления, а также количества связующего в заготовке – на степень коробления.

Список источников

1. Колпачков Е.Д., Курносое А.О., Петрова А.П., Раскутин А.Е. Гибридные полимерные композиционные материалы для авиации на основе волокнистых наполнителей (обзор) // Вопросы материаловедения. 2020. № 1 (101). С. 126–138. DOI: 10.22349/1994-6716-2020-101-1-126-138.
2. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н. Особенности технологии и полимерные композиционные материалы для изготовления крыльев перспективных самолетов (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 1 (107). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-66-75.
3. Валуева М.И., Евдокимов А.А., Клименко О.Н. Углепластики в конструкциях изделий космической техники (обзор) // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 1. С. 12–21.
4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. № 7–8. С. 54–58.
6. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносое 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.
7. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Гириш Р.И., Серебренникова Н.Ю., Коновалов А.Н. Конструируемые слоистые материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов и стеклопластиков в конструкциях летательных аппаратов нового поколения // Вестник машиностроения. 2020. № 12. С. 46–52.
8. 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.
9. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Савицкий Р.С. Подход к выбору технологического режима изготовления ПКМ // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-103-111.
10. 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.
11. Бондарчук Д.А., Федурлов Б.Н., Федоренко А.Н., Ломакин Е.В. Анализ остаточных напряжений в слоистых композитах на примере симметричной схемы армирования [0°/90°] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2019. № 3. С. 17–26.

12. Шабалин Л.П., Пузырецкий Е.А., Сидоров И.Н., Гирфанова А.М. Методика расчета технологических напряжений для упреждения коробления композитных деталей // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2021. № 2. С. 52–62. DOI: 10.31857/S0235711921020127.
13. Бондарчук Д.А., Клемарева М.В., Гаделев Р.Р., Назаров Е.В. Использование разных методов определения остаточных напряжений и деформаций в крупногабаритных авиационных деталях из ПКМ на примере стрингерной панели // Вестник машиностроения. 2021. № 12. С. 63–67. DOI: 10.36652/0042-4633-2021-12-63-67.
14. Мантусова О.Ю., Постнов В.И. Расчетно-экспериментальный метод оценки усталостной прочности МПКМ // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 847–849.
15. Биткина Е.В., Пидодня В.Г., Биткина О.В. Исследование влияния технологических факторов на остаточные напряжения в волокнистом композите // Вестник Самарского государственного технического университета. Сер.: Физико-математические науки. 2011. № 4 (25). С. 59–66.
16. Корольков В.И., Некравцев Е.Н., Сафонов К.С. и др. Исследование процессов устранения коробления авиационных изделий из полимерно-композиционных материалов, полученных методом высокотемпературного формования // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. 2021. № 10. С. 84–94. DOI: 10.18698/0536-1044-2021-10-84-94.
17. Маркин О.В., Кравченко Е.А., Буш А.В., Свиридов А.Г. Анализ причин избыточных короблений нервюры из композиционного материала // Colloquium-Journal. 2021. № 16-1 (103). С. 19–22.
18. Гусева М.А., Петрова А.П. Возможности реологии при исследовании связующих для ПКМ // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 7. С. 38–44.

References

1. Kolpachkov E.D., Kurnosov A.O., Petrova A.P., Raskutin A.E. Hybrid polymer composite materials for aviation based on fibrous fillers (review). *Voprosy materialovedeniya*, 2020, no. 1 (101), pp. 126–138. DOI: 10.22349/1994-6716-2020-101-1-126-138.
2. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. Features of technology and polymer composite materials for the manufacture of wings of advanced aircraft (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 1 (107), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-66-75.
3. Valueva M.I., Evdokimov A.A., Klimenko O.N. Carbon fiber in the design of space technology products (review). *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2022, no. 1, pp. 12–21.
4. Raskutin A.E. Russian polymer composite materials of new generation, their exploitation and implementation in advanced developed constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
6. 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.
7. Kablov E.N., Antipov V.V., Girsh R.I., Serebrennikova N.Yu., Konovalov A.N. Constructed layered materials based on sheets of aluminum-lithium alloys and fiberglass in the construction of new generation aircraft. *Vestnik mashinostroeniya*, 2020, no. 12, pp. 46–52.
8. 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. S. 28–34.
9. Veshkin E.A., Satdinov R.A., Savitsky R.S. Approach to the selection of technological mode for the manufacture of PCM. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-103-111.

10. 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.
11. Bondarchuk D.A., Fedulov B.N., Fedorenko A.N., Lomakin E.V. Analysis of residual stresses in layered composites on the example of a symmetrical reinforcement scheme $[0^\circ/90^\circ]$. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mekhanika*, 2019, no. 3, pp. 17–26.
12. Shabalin L.P., Puzyretsky E.A., Sidorov I.N., Girfanova A.M. Technique for calculating technological stresses to prevent warping of composite parts. *Problemy mashinostroeniya i nadezhnosti mashin*, 2021, no. 2, pp. 52–62. DOI: 10.31857/S0235711921020127.
13. Bondarchuk D.A., Klemareva M.V., Gadelev R.R., Nazarov E.V. The use of different methods for determining residual stresses and strains in large-sized aircraft parts made of PCM on the example of a stringer panel. *Vestnik mashinostroeniya*, 2021, no. 12, pp. 63–67. DOI: 10.36652/0042-4633-2021-12-63-67.
14. Mantusova O.Yu., Postnov V.I. Calculation-experimental method for estimating the fatigue strength of MPCM. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2012, vol. 14, no. 4, pp. 847–849.
15. Bitkina E.V., Pidodnya V.G., Bitkina O.V. Study of the influence of technological factors on residual stresses in a fibrous composite. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser.: Physical and mathematical sciences*, 2011, no. 4 (25), pp. 59–66.
16. Korolkov V.I., Nekravtsev E.N., Safonov K.S. et al. Investigation of the processes of eliminating warping of aviation products from polymer-composite materials obtained by high-temperature molding. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Mashinostroyeniye*, 2021, no. 10, pp. 84–94. DOI: 10.18698/0536-1044-2021-10-84-94.
17. Markin O.V., Kravchenko E.A., Bush A.V., Sviridov A.G. Analysis of the causes of excessive distortion of the composite rib. *Colloquium-Journal*, 2021, no. 16-1 (103), pp. 19–22.
18. Guseva M.A., Petrova A.P. Possibilities of rheology in the study of binders for PCM. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2021, no. 7, pp. 38–44.

Информация об авторах

Савицкий Руслан Сергеевич, инженер-технолог 3 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Галиуллин Антон Рашидович, инженер-технолог 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мантусова Ольга Юрьевна, инженер-технолог 3 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Вешкин Евгений Алексеевич, начальник филиала, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ruslan S. Savitskiy, Third Category Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anton R. Galiullin, Second Category Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Olga Yu. Mantusova, Third Category Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny A. Veshkin, Head of USTC, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 26.09.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 04.10.2022.

The article was submitted 26.09.2022; approved and accepted for publication after reviewing 04.10.2022.

Научная статья

УДК 621.313.84:62-752.4

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-58-66

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЬТА КАК СПОСОБ ТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНИТОВ

Р.А. Валеев¹, В.П. Пискорский¹, Д.В. Королев¹, Р.Б. Моргунов¹

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

Аннотация. Приведены экспериментальные данные об использовании редкоземельных металлов в сочетании с кобальтом в качестве основы постоянных магнитов. Анализ данных и расчеты эксплуатационных свойств таких магнитов показывают, что магниты будут обладать заметно более высокой стабильностью и демонстрировать необычно малые отклонения свойств при вариациях температуры. Предложенные магниты существенно увеличат отношение сигнал/шум при использовании в электродинамических устройствах измерения.

Ключевые слова: постоянные магниты, коэрцитивная сила, остаточная индукция, температурная стабильность, редкоземельные магниты

Для цитирования: Валеев Р.А., Пискорский В.П., Королев Д.В., Моргунов Р.Б. Оптимизация содержания кобальта как способ температурной стабилизации редкоземельных магнитов // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-58-66.

Scientific article

OPTIMIZATION OF THE COBALT CONTENT AS A WAY OF TEMPERATURE STABILIZATION OF RARE EARTH MAGNETS

R.A. Valeev¹, V.P. Piskorsky¹, D.V. Korolev¹, R.B. Morgunov¹

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

Abstract. Experimental data on the use of rare earth metals in combination with cobalt as the basis of permanent magnets are presented. Data analysis and calculations of the functionality of such magnets show that such magnets will have noticeably higher stability and will demonstrate unusually small deviations of properties under temperature variations. The proposed magnets will significantly increase the signal-to-noise ratio when removing the signal from the electrodynamic devices.

Keywords: permanent magnets, coercive force, residual induction, temperature stability, rare earth magnets

For citation: Valeev R.A., Piskorsky V.P., Korolev D.V., Morgunov R.B. Optimization of the cobalt content as a way of temperature stabilization of rare earth magnets. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-58-66.

Введение

Индустрия постоянных магнитов развивается в направлении совершенствования не только магнитных свойств, но и других различных параметров, обеспечивающих практическую применимость этих магнитов, возможность их использования в качестве компонентов электродинамических приборов в конкретных условиях. В частности, особые требования предъявляются к механическим свойствам магнитов, их прочности,

пластичности, способности противостоять механическим нагрузкам. Важную роль при изготовлении магнитов имеет их химический состав, который должен допускать их восстановление (recycling), потому что миллионы тонн дорогих редкоземельных металлов, расходуемых на производство магнитов, должны быть использованы вновь после старения магнитов и потери эксплуатационных свойств [1–3].

При эксплуатации постоянных магнитов на первый план выступает зависимость их свойств от перепадов температуры [4–6]. Например, коэффициенты линейного теплового расширения могут не обеспечивать сохранность магнита при вариациях температуры. Кроме того, даже рекордные магнитные свойства (высокая остаточная намагниченность и коэрцитивная сила) еще не означают, что магнит пригоден для любых условий эксплуатации. Требуется достаточно низкий температурный коэффициент индукции, чтобы при вариациях температуры магнитный момент магнита не изменялся. Достижение этого условия является непростой задачей и часто требуется жертвовать основными техническими характеристиками магнита в пользу его температурной стабильности [7, 8]. От температуры зависят обменные взаимодействия внутри подрешеток и между ними, константы магнитной анизотропии. Даже анизотропия формы, зависящая от температурно-зависимой намагниченности насыщения, зависит от температуры. Все эти параметры магнита могут изменяться разнонаправленно. Если учесть, что реальный фазовый состав магнита не сводится к основной тетрагональной фазе 2-14-1, становится понятна сложность задачи по достижению температурной стабилизации свойств магнита в предварительно заданной рабочей точке.

Все эти требования приводят к тому, что сравнительно простые трехкомпонентные магниты NdFeB стремительно вытесняются аналогичными по структуре, но более сложными магнитами, такими как PrDy–FeCo–B. С одной стороны, это расширяет возможности тонкой регулировки обменных взаимодействий и объемной анизотропии сплава путем прецизионного подбора химического состава магнита. С другой стороны, например, изменение концентрации одного из элементов (например, Co) влечет за собой изменение концентраций других элементов в сплаве, причем таким образом, что меняются одновременно все концентрации. Кроме того, расширенный химический состав магнита ведет также к более вариативному фазообразованию, так что появляются фазы, которых не существует в более простых магнитах NdFeB [9–13]. Конкуренция температурных зависимостей намагниченности различных фаз в редкоземельном магните – это еще один фактор неопределенности при конструировании магнита. Таким образом, вариация химического состава магнита не является простым и однозначным методом регулирования его свойств, а требует глубокой всесторонней интерпретации и исследования влияния этих факторов на формирование магнитных свойств.

Цель данной работы – установление диапазонов варьирования концентрации Co в системе PrDy–FeCo–B, которые могли бы привести к понижению температурного коэффициента индукции, к стабилизации магнитных свойств сплава в как можно более широком диапазоне температур около рабочей точки.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 11.1. «Термостабильные магнитотвердые материалы и математические модели расчета их температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Материалы и методы

Слитки для магнитов выплавляли в вакууме с использованием индукционной печи ВИАМ-2002. Расплав состоял из железа АРМКО первого типа (ТС0018789-176–2009), диспрозия марки ДиМ-1 (ГОСТ 23862.13–79), кобальта марки К0 (ГОСТ 123–2008) и

празеодима марки ПрМ-1 (ТУ 48-4-215-72). Бор вводили в расплав в виде лигатуры FeB. В плавильном тигле создавали рабочий слой из керамики оксида циркония, не подверженной окислению и стабилизированной оксидом иттрия. Магниты изготавливали по порошковой технологии, описанной в работах [15–17]. Дробление слитка проводили в конусной инерционной машине дробления ВКМД 10 в инертной атмосфере. Средний размер частиц сплава составлял 630 мкм. Тонкий помол проводили в центробежной планетарной мельнице в среде хладагента. Далее осуществляли прессование в ручной пресс-форме с приложением магнитного поля 800 кА/м перпендикулярно усилию прессования. Полученный магнит спекали в электровакуумной печи сопротивления при температурах 1100–1140 °С в течение 1 ч. Определение локального химического состава образцов проведено в соответствии с СТО 1-595-17-488-2015 и ГОСТ 22309-2015. С этой целью проведен рентгеноспектральный микроанализ на растровом электронном микроскопе с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа от Be (атомный номер $Z = 4$) до U ($Z = 92$), для количественного анализа – от Na ($Z = 11$) до U ($Z = 92$). Локальность проводимого анализа 1 мкм², глубина анализа – 1 мкм. Измерения магнитных характеристик проводили на вибрационном магнитометре в диапазоне напряженности внешнего магнитного поля от –1600 до +1600 кА/м при комнатной температуре. Образцы изготавливали сферической формы, которая создавалась в специальной шлифовальной машине.

Результаты и обсуждение

Атомные доли различных фаз, установленные с помощью РСМА, представлены в табл. 1. Увеличение содержания кобальта в шихте вызывает изменение фазового состава сплава. Когда содержание кобальта становится 0,24 атомн. доли, появляется фаза RF₄B, имеющая состав (Pr_{0,41}Dy_{0,59})(Fe_{0,54}Co_{0,46})₄B. Кроме того, состав основной тетрагональной магнитной фазы (Pr, Dy)₂(Fe, Co)₁₄B (фаза А) различается в центре зерна и у его границы. У границы, как правило, содержание диспрозия в этой фазе меньше, чем в центре зерна, а содержание кобальта не меняется (табл. 1).

Таблица 1

Результаты рентгеноспектрального микроанализа для основных фаз в спеченных материалах (Pr_{1-x}Dy_x)-(Fe_{1-y}Co_y)-B

Состав магнита, атомн. долей	Фаза	Состав фазы, атомн. долей	R/F
(Pr _{0,82} Dy _{0,18}) _{12,1} (Fe _{0,85} Co _{0,15}) _{ост} B _{8,1}	А R ₃ FB ₇ R ₃ F	(Pr _{0,80} Dy _{0,20}) ₂ (Fe _{0,88} Co _{0,12}) ₁₄ B (Pr _{0,94} Dy _{0,06}) ₃ (Fe _{0,81} Co _{0,19}) ₇ Pr ₃ (Fe _{0,18} Co _{0,82})	0,39 12,11 5,65
(Pr _{0,53} Dy _{0,47}) _{13,4} (Fe _{0,80} Co _{0,20}) _{ост} B _{8,0}	А (и) А (к) RF ₂ R ₃ F RF ₃	(Pr _{0,38} Dy _{0,62}) ₂ (Fe _{0,83} Co _{0,17}) ₁₄ B (Pr _{0,61} Dy _{0,39}) ₂ (Fe _{0,81} Co _{0,19}) ₁₄ B (Pr _{0,71} Dy _{0,29}) ₃ (Fe _{0,49} Co _{0,51}) ₂ Pr ₃ (Fe _{0,20} Co _{0,80}) (Pr _{0,58} Dy _{0,42})(Fe _{0,82} Co _{0,18}) ₃	0,41 0,45 1,28 5,11 0,96
(Pr _{0,55} Dy _{0,45}) _{12,8} (Fe _{0,79} Co _{0,21}) _{ост} B _{14,9}	А RF ₃ RF ₂ R ₃ F	(Pr _{0,50} Dy _{0,50}) ₂ (Fe _{0,81} Co _{0,19}) ₁₄ B (Pr _{0,34} Dy _{0,66})(Fe _{0,85} Co _{0,15}) ₃ (Pr _{0,88} Dy _{0,12})(Fe _{0,45} Co _{0,55}) ₂ Pr ₃ (Fe _{0,17} Co _{0,83})	0,401 0,698 1,432 5,33
(Pr _{0,53} Dy _{0,47}) _{12,0} (Fe _{0,77} Co _{0,23}) _{ост} B _{7,9}	А RF ₃ R ₃ F R ₄ F ₃	(Pr _{0,48} Dy _{0,52}) ₂ (Fe _{0,79} Co _{0,21}) ₁₄ B (Pr _{0,75} Dy _{0,25})(Fe _{0,68} Co _{0,32}) ₃ (Pr _{0,70} Dy _{0,30}) ₃ (Fe _{0,64} Co _{0,36}) (Pr _{0,98} Dy _{0,02}) ₄ (Fe _{0,39} Co _{0,61}) ₃	0,397 0,663 5,09 3,57
(Pr _{0,65} Dy _{0,35}) _{13,1} (Fe _{0,76} Co _{0,24}) _{ост} B _{8,0}	А (и) А (к) RF ₂ B ₂ R ₃ F ₂ B ₆	(Pr _{0,52} Dy _{0,48}) ₂ (Fe _{0,78} Co _{0,22}) ₁₄ B (Pr _{0,57} Dy _{0,43}) ₂ (Fe _{0,78} Co _{0,22}) ₁₄ B (Pr _{0,90} Dy _{0,10})(Fe _{0,43} Co _{0,57}) ₂ B ₂ Pr ₅ (Fe _{0,09} Co _{0,91}) ₂ B ₆	0,40 0,41 1,32 6,17

Окончание таблицы 1

Состав магнита, атомн. долей	Фаза	Состав фазы, атомн. долей	R/F
$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,2}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{10,5}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,45}\text{Dy}_{0,55})_2(\text{Fe}_{0,78}\text{Co}_{0,22})_{14}\text{B}$	0,40
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,47}\text{Dy}_{0,53})_2(\text{Fe}_{0,78}\text{Co}_{0,22})_{14}\text{B}$	0,42
	RF_4B	$(\text{Pr}_{0,41}\text{Dy}_{0,59})(\text{Fe}_{0,54}\text{Co}_{0,46})_4\text{B}$	0,71
	RF_2	$(\text{Pr}_{0,74}\text{Dy}_{0,26})(\text{Fe}_{0,44}\text{Co}_{0,56})_2$	1,70
	$\text{R}_5\text{F}_2\text{B}_6$	$(\text{Pr}_{0,99}\text{Dy}_{0,01})_5(\text{Fe}_{0,12}\text{Co}_{0,88})_2\text{B}_6$	5,6
$(\text{Pr}_{0,42}\text{Dy}_{0,58})_{13,2}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{7,9}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,69})_2(\text{Fe}_{0,79}\text{Co}_{0,21})_{14}\text{B}$	0,42
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,35}\text{Dy}_{0,65})_2(\text{Fe}_{0,79}\text{Co}_{0,21})_{14}\text{B}$	0,43
	RF_2B_2	$(\text{Pr}_{0,73}\text{Dy}_{0,27})(\text{Fe}_{0,48}\text{Co}_{0,52})_2\text{B}_2$	1,31
	$\text{R}_5\text{F}_2\text{B}_6$	$(\text{Pr}_{0,99}\text{Dy}_{0,01})_5(\text{Fe}_{0,17}\text{Co}_{0,83})_2\text{B}_6$	5,3
$(\text{Pr}_{0,27}\text{Dy}_{0,73})_{14,4}(\text{Fe}_{0,74}\text{Co}_{0,26})_{\text{ост}}\text{B}_{6,9}$	A	$(\text{Pr}_{0,43}\text{Dy}_{0,57})_2(\text{Fe}_{0,79}\text{Co}_{0,21})_{14}\text{B}$	0,380
	RF_2	$(\text{Pr}_{0,80}\text{Dy}_{0,20})(\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54})_2$	1,18
	R_3F	$(\text{Pr}_{0,76}\text{Dy}_{0,24})_3(\text{Fe}_{0,46}\text{Co}_{0,54})$	16,08
	R_3F	$(\text{Pr}_{0,48}\text{Dy}_{0,52})_3(\text{Fe}_{0,79}\text{Co}_{0,21})$	9,76
	R_3F	$\text{Pr}_3(\text{Fe}_{0,29}\text{Co}_{0,71})$	4,95
	RF_3B_2	$(\text{Pr}_{0,45}\text{Dy}_{0,55})(\text{Fe}_{0,78}\text{Co}_{0,22})_3\text{B}_2$	0,387
$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,3}(\text{Fe}_{0,73}\text{Co}_{0,27})_{\text{ост}}\text{B}_{7,9}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,38}\text{Dy}_{0,62})_2(\text{Fe}_{0,77}\text{Co}_{0,23})_{14}\text{B}$	0,39
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,40}\text{Dy}_{0,60})_2(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{14}\text{B}$	0,40
	RF_4B	$(\text{Pr}_{0,37}\text{Dy}_{0,63})(\text{Fe}_{0,56}\text{Co}_{0,44})_4\text{B}$	0,70
	RF_2B_2	$(\text{Pr}_{0,79}\text{Dy}_{0,21})(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,55})_2\text{B}_2$	1,28
	$\text{R}_5\text{F}_2\text{B}_6$	$(\text{Pr}_{0,99}\text{Dy}_{0,01})_5(\text{Fe}_{0,21}\text{Co}_{0,79})_2\text{B}_6$	4,64
$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,50})_{16,8}(\text{Fe}_{0,71}\text{Co}_{0,29})_{\text{ост}}\text{B}_{5,0}$	A	$(\text{Pr}_{0,28}\text{Dy}_{0,72})_2(\text{Fe}_{0,73}\text{Co}_{0,27})_{14}\text{B}$	0,57
	RF_3	$(\text{Pr}_{0,35}\text{Dy}_{0,65})(\text{Fe}_{0,56}\text{Co}_{0,44})_3$	0,95
$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,3}(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{\text{ост}}\text{B}_{7,9}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,43}\text{Dy}_{0,57})_2(\text{Fe}_{0,72}\text{Co}_{0,28})_{14}\text{B}$	0,40
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,48}\text{Dy}_{0,52})_2(\text{Fe}_{0,72}\text{Co}_{0,28})_{14}\text{B}$	0,41
	RF_3	$(\text{Pr}_{0,46}\text{Dy}_{0,54})(\text{Fe}_{0,53}\text{Co}_{0,47})_3$	0,71
	RF_2	$(\text{Pr}_{0,82}\text{Dy}_{0,18})(\text{Fe}_{0,41}\text{Co}_{0,59})_2$	1,36
	$\text{R}_5\text{F}_2\text{B}_6$	$(\text{Pr}_{0,99}\text{Dy}_{0,01})_5(\text{Fe}_{0,19}\text{Co}_{0,81})_2\text{B}_6$	5,23
$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,5}(\text{Fe}_{0,66}\text{Co}_{0,34})_{\text{ост}}\text{Al}_{0,12}\text{B}_{7,9}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,43}\text{Dy}_{0,57})_2(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{14}\text{B}$	0,41
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_2(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{14}\text{B}$	0,41
	RF_3	$(\text{Pr}_{0,39}\text{Dy}_{0,61})(\text{Fe}_{0,53}\text{Co}_{0,47})_3$	0,72
	RF_2	$(\text{Pr}_{0,85}\text{Dy}_{0,15})(\text{Fe}_{0,41}\text{Co}_{0,59})_2$	1,35
	$\text{R}_5\text{F}_2\text{B}_6$	$\text{Pr}_5(\text{Fe}_{0,14}\text{Co}_{0,86})_2\text{B}_6$	5,35
$(\text{Pr}_{0,52}\text{Dy}_{0,48})_{14,1}(\text{Fe}_{0,62}\text{Co}_{0,38})_{\text{ост}}\text{B}_{6,8}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,44}\text{Dy}_{0,56})_2(\text{Fe}_{0,64}\text{Co}_{0,36})_{14}\text{B}$	0,38
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,51}\text{Dy}_{0,49})_2(\text{Fe}_{0,64}\text{Co}_{0,36})_{14}\text{B}$	0,39
	RF_4B	$(\text{Pr}_{0,42}\text{Dy}_{0,58})(\text{Fe}_{0,47}\text{Co}_{0,53})_4\text{B}$	0,66
	RF_3	$(\text{Pr}_{0,78}\text{Dy}_{0,22})(\text{Fe}_{0,40}\text{Co}_{0,60})_3$	1,10
	(R, F)O	$(\text{Pr}_{0,60}\text{Dy}_{0,33}\text{Fe}_{0,05}\text{Co}_{0,02})\text{O}$	39,1
$(\text{Pr}_{0,52}\text{Dy}_{0,48})_{14,2}(\text{Fe}_{0,59}\text{Co}_{0,41})_{\text{ост}}\text{B}_{6,7}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,44}\text{Dy}_{0,56})_2(\text{Fe}_{0,62}\text{Co}_{0,38})_{14}\text{B}$	0,38
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,50})_2(\text{Fe}_{0,62}\text{Co}_{0,38})_{14}\text{B}$	0,39
	RF_4B	$(\text{Pr}_{0,41}\text{Dy}_{0,59})(\text{Fe}_{0,44}\text{Co}_{0,56})_4\text{B}$	0,65
	RF_2B_2	$(\text{Pr}_{0,82}\text{Dy}_{0,18})(\text{Fe}_{0,38}\text{Co}_{0,62})_2\text{B}_2$	1,26
	(R, F)O	$(\text{Pr}_{0,56}\text{Dy}_{0,34}\text{Fe}_{0,07}\text{Co}_{0,03})\text{O}$	23,8
$(\text{Pr}_{0,49}\text{Dy}_{0,51})_{14,4}(\text{Fe}_{0,56}\text{Co}_{0,44})_{\text{ост}}\text{B}_{6,5}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,42}\text{Dy}_{0,58})_2(\text{Fe}_{0,59}\text{Co}_{0,41})_{14}\text{B}$	0,39
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,43}\text{Dy}_{0,57})_2(\text{Fe}_{0,59}\text{Co}_{0,41})_{14}\text{B}$	0,38
	RF_4B	$(\text{Pr}_{0,37}\text{Dy}_{0,63})(\text{Fe}_{0,41}\text{Co}_{0,59})_4\text{B}$	0,66
	RF_3	$(\text{Pr}_{0,65}\text{Dy}_{0,35})(\text{Fe}_{0,41}\text{Co}_{0,59})_3$	0,85
	(R, F)O	$(\text{Pr}_{0,38}\text{Dy}_{0,56}\text{Fe}_{0,04}\text{Co}_{0,02})\text{O}$	—
$(\text{Pr}_{0,56}\text{Dy}_{0,44})_{14,4}(\text{Fe}_{0,50}\text{Co}_{0,50})_{\text{ост}}\text{B}_{6,4}$	A (II)	$(\text{Pr}_{0,60}\text{Dy}_{0,40})_2(\text{Fe}_{0,53}\text{Co}_{0,47})_{14}\text{B}$	0,36
	A (K)	$(\text{Pr}_{0,48}\text{Dy}_{0,52})_2(\text{Fe}_{0,54}\text{Co}_{0,46})_{14}\text{B}$	0,38
	RF_3B_2	$(\text{Pr}_{0,45}\text{Dy}_{0,55})(\text{Fe}_{0,34}\text{Co}_{0,66})_3\text{B}_2$	0,65
	RF_2B_2	$(\text{Pr}_{0,73}\text{Dy}_{0,27})(\text{Fe}_{0,37}\text{Co}_{0,63})_2\text{B}_2$	1,21
	(R, F)O	$(\text{Pr}_{0,67}\text{Dy}_{0,27}\text{Co}_{0,05})\text{O}$	—

Обозначения: A (II), A (K) – состав основной тетрагональной магнитной фазы $\text{R}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ в центре зерна и у границы соответственно; R: Pr + Dy; F: Fe + Co. R/F – отношение суммы редкоземельных металлов к содержанию железа и кобальта, в % (по массе).

Фазовый состав сплава при увеличении атомной доли кобальта становится более разнообразным. Кривые размагничивания, полученные при температуре 20 °С, приведены на рис. 1. Основные результаты измерений представлены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, наибольший коэффициент прямоугольности у материала $(\text{Pr}_{0,65}\text{Dy}_{0,35})_{13,08}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{8,0}$. Если сравнить материалы, представленные в табл. 1, то можно видеть, что у этого материала отсутствует фаза RF_4B . Наименьший фактор прямоугольности ($\text{SF} = 0,23$) у материала $(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,2}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{10,5}$, и, как видно из данных табл. 1, именно в этом материале присутствует фаза $(\text{Pr}_{0,41}\text{Dy}_{0,59})(\text{Fe}_{0,54}\text{Co}_{0,46})_4\text{B}$ (фаза 1-4-1).

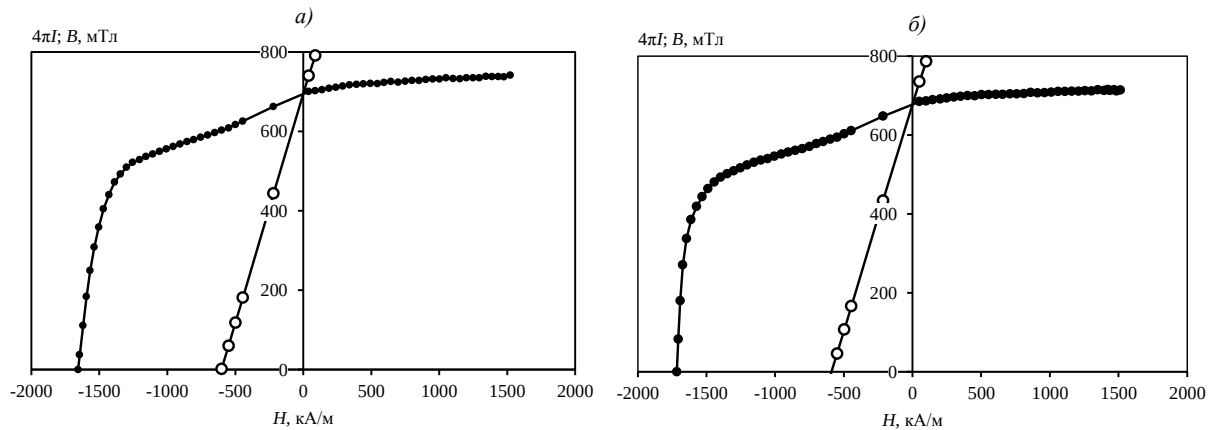


Рис. 1. Кривые размагничивания по намагнитенности $4\pi I$ ($\circ$) и по индукции B ($\bullet$) спеченных материалов составов $(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,33}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{8,95}$ (а) и $(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,50})_{13,1}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{7,92}$ (б)

Таблица 2

Состав и условия получения (спекание в течение 1 ч) измеряемых образцов

Номер состава	Состав образца, атомн. долей	$T_{\text{сп}}$, °С	ρ , кг/м ³	H_{cl} , кА/м	H_{cb} , кА/м	B_r , мТл	$4\pi I_s$, мТл	H_k , кА/м	SF
1	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,33}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{9,0}$	1100	7670	1656	601	740	741	444	0,27
2	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,26}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{9,7}$	1100	7670	1676	576	738	716	420	0,25
3	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,2}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{10,5}$	1100	7680	1717	502	695	690	395	0,23
4	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,37}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{\text{ост}}\text{B}_{8,0}$	1140	7680	1543	640	754	791	433	0,28
5	$(\text{Pr}_{0,53}\text{Dy}_{0,47})_{13,28}(\text{Fe}_{0,77}\text{Co}_{0,23})_{\text{ост}}\text{B}_{7,9}$	1120	7720	1497	597	755	763	440	0,29
6	$(\text{Pr}_{0,65}\text{Dy}_{0,35})_{13,08}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{8,0}$	1130	7680	1115	606	788	822	456	0,41
7	$(\text{Pr}_{0,60}\text{Dy}_{0,40})_{13,17}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{7,9}$	1130	7760	1319	615	787	799	468	0,25
8	$(\text{Pr}_{0,55}\text{Dy}_{0,45})_{13,12}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{7,9}$	1130	7690	1561	642	769	761	436	0,28
9	$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,50})_{13,1}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{\text{ост}}\text{B}_{7,9}$	1130	7800	1716	597	736	715	445	0,26

Обозначения: $T_{\text{сп}}$ – температура спекания; H_{cl} – коэрцитивная сила по намагнитенности; H_{cb} – коэрцитивная сила по индукции; $\text{SF} = H_k/H_{cl}$ – коэффициент прямоугольности; H_k – поле, при котором намагнитенность составляет 90 % от B_r (поле «колена»); $4\pi I_s$ – намагнитенность насыщения при комнатной температуре; B_r – остаточная индукция, ρ – плотность после спекания.

В работе [18] показано, что с увеличением содержания кобальта петля гистерезиса становится более полой, однако объяснений этому не предложено. По-видимому, фаза RF_4B ответственна за уменьшение прямоугольности кривой размагничивания. Соединения 1-4-1 имеют, как правило, анизотропию «легкая плоскость» [19, 20], что, по-видимому, является причиной уменьшения прямоугольности кривой размагничивания. Кроме того, эти соединения имеют так называемую точку компенсации (в этой точке намагнитенность равна нулю) в области температуры 300 К, что также ухудшает прямоугольность кривой размагничивания [21]. Из данных табл. 1 видно, что в материалах присутствует также соединение $\text{R}_5\text{F}_2\text{B}_6$, но оно, по-видимому, является парамагнитным и поэтому на прямоугольность петли не влияет [22]. Данное соединение имеет ромбоэдрическую

элементарную ячейку и пространственную группу $R\bar{3}m$. Это соединение существует для всех R как с кобальтом, так и с железом [22]. Как видно из данных табл. 2, с увеличением содержания бора (строки 1–3) величина коэрцитивной силы H_{cl} увеличивается, а значения H_{cb} , B_r и H_k уменьшаются. Уменьшается также прямоугольность кривой размагничивания. Температурные зависимости намагниченности образцов представлены на рис. 2.

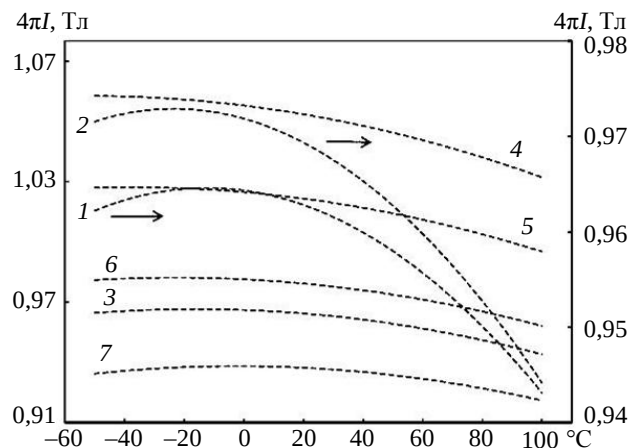


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности (I), измеренные в нулевом магнитном поле, для спеченных материалов составов:

- 1 – $(Pr_{0,53}Dy_{0,47})_{13,33}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{9,0}$; 2 – $(Pr_{0,53}Dy_{0,47})_{13,37}(Fe_{0,80}Co_{0,20})_{ост}B_{8,0}$;
 3 – $(Pr_{0,53}Dy_{0,47})_{13,28}(Fe_{0,77}Co_{0,23})_{ост}B_{7,9}$; 4 – $(Pr_{0,65}Dy_{0,35})_{13,08}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{8,0}$;
 5 – $(Pr_{0,60}Dy_{0,40})_{13,17}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{7,5}$; 6 – $(Pr_{0,55}Dy_{0,45})_{13,12}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{7,9}$;
 7 – $(Pr_{0,50}Dy_{0,50})_{13,1}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{7,9}$

Величины температурного коэффициента индукции в областях температур $+80 \div -50$ и $+150 \div -50$ °C представлены в табл. 3.

Таблица 3

Величина температурного коэффициента индукции (ТКИ) спеченных магнитов

Номер состава	Состав материала, атомн. долей	Значения ТКИ (%/°C) в диапазоне температур, °C	
		+150 ÷ -50	+80 ÷ -50
1	$(Pr_{0,53}Dy_{0,47})_{13,33}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{9,0}$	-0,0232	-0,0103
2	$(Pr_{0,53}Dy_{0,47})_{13,37}(Fe_{0,80}Co_{0,20})_{ост}B_{8,0}$	-0,0295	-0,0153
3	$(Pr_{0,53}Dy_{0,47})_{13,28}(Fe_{0,77}Co_{0,23})_{ост}B_{7,9}$	-0,0247	-0,0115
4	$(Pr_{0,65}Dy_{0,35})_{13,08}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{8,0}$	-0,0343	-0,0221
5	$(Pr_{0,60}Dy_{0,40})_{13,17}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{7,9}$	-0,0299	-0,0175
6	$(Pr_{0,55}Dy_{0,45})_{13,12}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{7,9}$	-0,0252	-0,0124
7	$(Pr_{0,50}Dy_{0,50})_{13,1}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{7,9}$	-0,0200	-0,0069

Как видно из данных табл. 1, с увеличением содержания бора (без изменения остальных составляющих материала) появляется фаза RF_4B , имеющая анизотропию «легкая плоскость». Наибольшую величину прямоугольности ($SF = 0,41$) кривой размагничивания (табл. 2) имеет образец $(Pr_{0,65}Dy_{0,35})_{13,08}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{8,0}$ (строка 6), который отличается от образца $(Pr_{0,53}Dy_{0,47})_{13,33}(Fe_{0,76}Co_{0,24})_{ост}B_{9,0}$ (строка 1, $SF = 0,27$) только меньшим содержанием диспрозия. Остальные характеристики этих образцов за исключением величины H_{cl} практически совпадают. Маловероятно, что это связано с температурой спекания, тем более, что их плотности идентичны. По-видимому, этот вопрос требует дальнейшего исследования. Если сравнить данные, представленные на рис. 2 и в табл. 3, то можно сделать вывод, что величина температурного коэффициента индукции недостаточна для характеристики материала. Действительно, как можно

охарактеризовать этой величиной кривую 2 (рис. 2), если эта кривая демонстрирует явный максимум в области температуры $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температурный коэффициент индукции однозначно характеризует только материалы с высокой температурой Кюри – например, на основе редкоземельных металлов $\text{RE}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_2$ либо магниты системы ЮНДК (AlNiCo) или ХК (CrCo) [23]. У этих материалов температурная зависимость намагниченности в области температур от $+150$ до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ изменяется практически по линейному закону [23]. Однако эти материалы непригодны для изготовления кольцевых магнитов с радиальной текстурой.

Заключения

Увеличение концентрации кобальта в сочетании с вариацией содержания диспрозия, имеющего большее значение поля анизотропии по сравнению с празеодимом, позволяет решить сразу две проблемы получения стабильных магнитов для электродинамических приборов:

- уменьшить температурный коэффициент индукции до значений, позволяющих электродинамическим приборам, в составе которых имеется постоянный магнит, функционировать на любых широтах в разных климатических условиях;
- увеличить значение остаточной намагниченности и, соответственно, улучшить отношение сигнал/шум при записи сигнала индукционных катушек.

Предложенная в данной статье группа материалов пригодна для изготовления температуростабильных постоянных магнитов с широким температурным диапазоном эксплуатации вблизи комнатной температуры.

Список источников

1. Малютин Д.М. Система стабилизации полезной нагрузки на динамически настраиваемом гироскопе // Приборы и методы измерений. 2016. № 7. С. 32–34.
2. Чиркин Д.С., Рословец П.В., Татарин Ф.В., Новиков Л.З. Уменьшение дрейфа динамически настраиваемого гироскопа от запуска к запуску // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. Вып. 1. С. 1–14. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-01-1579.
3. Делейлэ Ф. Бортовая инерциальная система координат для европейской ракеты носителя «АРИАН-6» на основе волнового твердотельного гироскопа // Гироскопия и навигация. 2018. Т. 26. № 4. С. 3–13. DOI: 10.17285/0869-7035.2018.26.4.003-013.
4. Подпорин С.А., Велиев Э.Б. Системы курсоуказания современных шельфовых судов обеспечения // Вестник Севастопольского НТУ. Сер.: Механика, энергетика, экология. 2014. Вып. 153. С. 99–106.
5. Топильская С.В., Бородулин Д.С., Корнюхин А.В. Экспериментальная оценка допустимых механических воздействий на динамически настраиваемый гироскоп // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Приборостроение. 2018. № 4. С. 69–79. DOI: 10.18698/0236-3933-2018-4-69-79.
6. Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Температурная стабильность редкоземельных магнитов, поддерживаемая с помощью магнитокалорического эффекта // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
7. Marinescu M., McGinnis K., Liu J.F., Walmer M.H. High (BH)max permanent magnets with near-zero reversible temperature coefficient of B_R // Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications (September 8–10, 2008). 2008. P. 1–6.
8. Li A., Li W., Wang H. et al. The study on thermal expansion of sintered $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ magnets // IEEE Transactions Magnetics. 2009. Vol. 45. No. 10. P. 4402–4404.
9. Tian J., Qu X., Zhang S. et al. Magnetic properties and microstructure of radially oriented $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})$ ring magnets // Material Letters. 2007. Vol. 61. P. 5271–5274.
10. Tian J., Pan D., Zhou H. et al. Radial cracks and fracture mechanism of radially oriented ring 2:17 type SmCo magnets // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 476. P. 98–101.
11. Пешехонов В.Г. Перспективы развития гироскопии // Гироскопия и навигация. 2020. Т. 28. № 2. С. 3–10. DOI: 10.17285/0869-7035.0028.
12. Сирая Т.Н. Статистическая интерпретация вариаций Аллана как характеристики измерительных и навигационных устройств // Гироскопия и навигация. 2020. Т. 28. № 1. С. 3–18.

13. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
14. 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.
15. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Резчикова И.И. Влияние легирования тербием и гадолинием на термостабильность и магнитные свойства спеченных материалов Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
16. Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бакрадзе М.М., Дворецкая Е.В., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Инженерия редкоземельных микромагнитов RE–TM–B (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
17. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Давыдова Е.А. Фазовый состав спеченных материалов системы Pr–Dy–Fe–Co–B // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № S2 (39). С. 5–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-5-10.
18. Perigo E.A., Takiishi H., Motta C.C., Faria R.N. On the squareness factor behavior of RE–FeB (RE = Nd or Pr) magnetic above room temperature // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2009. Vol. 45. No. 10. P. 4431–4434.
19. Chuang Y.C., Wu C.H., Chang T.D. et al. Structure and magnetic properties of cobalt-rich Pr–Co–B alloys // *Journal of the Less-Common Metals*. 1985. Vol. 144. P. 249–256.
20. Ido H., Wallace W.E., Suzuki T. et al. Magnetic and crystallographic properties of NdCo₄M (M = B, Al and Ga) // *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 67. No. 9. P. 4635–4637.
21. Pedziwiatr A.T., Jiang S.Y., Wallace W.E. et al. Magnetic properties of RCo₄B compounds where R = Y, Pr, Nd, Gd and Er // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1987. Vol. 66. P. 69–73.
22. Dub O.M., Chaban N.F., Kuzma Y.B. New borides of Pr_{5-x}Co_{2+x}B₆ – type structure containing iron and cobalt // *Journal of the Less-Common Metals*. 1986. Vol. 117. P. 297–302.
23. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980. 224 с.

Reference

1. Malyutin D.M. Payload Stabilization System on a Dynamically Adjustable Gyro. *Pribory i metody izmereniy*, 2016, no. 7, pp. 32–34.
2. Chirkin D.S., Roslovets P.V., Tatarinov F.V., Novikov L.Z. Reducing the drift of a dynamically tuned gyroscope from run to run. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii*, 2017, is. 1, pp. 1–14. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-01-1579.
3. Deleile F. Onboard inertial coordinate system for the European launch vehicle "ARIAN-6" based on a wave solid-state gyroscope. *Pribory i metody izmereniy*, 2018, vol. 26, no. 4, pp. 3–13. DOI: 10.17285/0869-7035.2018.26.4.003-013.
4. Podporin S.A., Veliev E.B. Heading guidance systems for modern offshore support vessels. *Bulletin of the Sevastopol NTU. Series: Mechanics, energy, ecology*, 2014, is. 153, pp. 99–106.
5. Topilskaya S.V., Borodulin D.S., Korniyukhin A.V. Experimental evaluation of allowable mechanical impacts on a dynamically adjustable gyroscope. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Priborostroyeniye*, 2018, no. 4, pp. 69–79. DOI: 10.18698/0236-3933-2018-4-69-79.
6. Morgunov R.B., Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Korolev D.V. The thermal stability of rare-earth magnets supported by means of the magnetocaloric effect. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
7. Marinescu M., McGinnis K., Liu J.F., Walmer M.H. High (BH)_{max} permanent magnets with near-zero reversible temperature coefficient of B_r. *Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications*. 2008, pp. 1–6.
8. Li A., Li W., Wang H. et al. The study on thermal expansion of sintered Sm₂Co₁₇ magnets. *IEEE Transactions Magnetics*, 2009, vol. 45, no. 10, pp. 4402–4404.
9. Tian J., Qu X., Zhang S. et al. Magnetic properties and microstructure of radially oriented Sm(Co, Fe, Cu, Zr) ring magnets. *Material Letters*, 2007, vol. 61, pp. 5271–5274.

10. Tian J., Pan D., Zhou H. et al. Radial cracks and fracture mechanism of radially oriented ring 2:17 type SmCo magnets. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 476, pp. 98–101.
11. Peshekhonov V.G. Prospects for the development of gyroscopy. *Giroskopiya i navigatsiya*, 2020, vol. 28, no. 2, pp. 3–10. DOI: 10.17285/0869-7035.0028.
12. Siraya T.N. Statistical interpretation of Allan variations as characteristics of measuring and navigation devices. *Giroskopiya i navigatsiya*, 2020, vol. 28, no. 1, pp. 3–18.
13. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
14. 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.
15. Piskorsky V.P., Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Rezhchikova I.I. Terbium and gadolinium dopin g influence on thermal stability and magnetic properties of sintered magnets Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 12, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
16. Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valeev R.A., Bakradze M.M., Dvoretzkaya E.V., Koplak O.V., Morgunov R.B. Rare-earth RE–TM–B micromag-nets engineering (review). *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 12, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
17. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Piskorskij V.P., Rezhchikova I.I., Valeev R.A., Davydova E.A. Phase composition of the Pr–Dy–Fe–Co–B sintered materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. S2 (39), pp. 5–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-5-10.
18. Perigo E.A., Takiishi H., Motta C.C., Faria R.N. On the squareness factor behavior of RE–FeB (RE = Nd or Pr) magnetic above room temperature. *IEEE Transactions on Magnetism*, 2009, vol. 45, no. 10, pp. 4431–4434.
19. Chuang Y.C., Wu C.H., Chang T.D. et al. Structure and magnetic properties of cobalt-rich Pr–Co–B alloys. *Journal of the Less-Common Metals*, 1985, vol. 144, pp. 249–256.
20. Ido H., Wallace W.E., Suzuki T. et al. Magnetic and crystallographic properties of NdCo₄M (M = B, Al and Ga). *Journal of Applied Physics*, 1990, vol. 67, no. 9, pp. 4635–4637.
21. Pedziwiatr A.T., Jiang S.Y., Wallace W.E. et al. Magnetic properties of RCo₄B compounds where R = Y, Pr, Nd, Gd and Er. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, vol. 66, pp. 69–73.
22. Dub O.M., Chaban N.F., Kuzma Y.B. New borides of Pr_{5-x}Co_{2+x}B₆ – type structure containing iron and cobalt. *Journal of the Less-Common Metals*, 1986, vol. 117, pp. 297–302.
23. Sergeev V.V., Bulygina T.I. *Hard magnetic materials*. Moscow: Energy, 1980, 224 p.

Информация об авторах

Валеев Руслан Анверович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Пискорский Вадим Петрович, заместитель начальника лаборатории по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Королев Дмитрий Викторович, старший научный сотрудник, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Моргунов Роман Борисович, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Vadim P. Piskorsky, Deputy Head of Laboratory of Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Dmitry V. Korolev, Senior Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Roman B. Morgunov, Leading Researcher, Doctor of Sciences (Phys. & Math.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 05.12.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.12.2022.

The article was submitted 05.12.2022; approved and accepted for publication after reviewing 16.12.2022.

Научная статья

УДК 620.179.16

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-67-83

КЛАССИФИКАЦИЯ ДЕФЕКТОВ В 2D-АРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ (обзор)*И.А. Диков¹, С.И. Яковлева¹, А.С. Бойчук¹, В.Ю. Чертищев¹*

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

Аннотация. Рассмотрены актуальные отечественные и зарубежные нормативно-технические документы и научно-технические публикации по классификации и терминологии дефектов в полимерных композиционных материалах (ПКМ). Проведен обзор наиболее часто встречающихся дефектов ПКМ. Приведены отличия в переводе терминов в нормативно-технических документах и публикациях. Рассмотрены варианты классификации дефектов 2D-армированных ПКМ в зависимости от общих признаков дефектов и области знаний, к которой относится документ или публикация. Приведены данные по методам неразрушающего контроля, рекомендованным для выявления различных дефектов.

Ключевые слова: дефект, ПКМ, расслоение, трещина, включение, непроклей, пористость, ударные повреждения, складки, неразрушающий контроль

Для цитирования: Диков И.А., Яковлева С.И., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю. Классификация дефектов в 2D-армированных полимерных композиционных материалах (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-67-83.

Scientific article

DEFECT CLASSIFICATION FOR 2D FIBER-REINFORCED COMPOSITES (review)*I.A. Dikov¹, S.I. Yakovleva¹, A.S. Boychuk¹, V.Yu. Chertishchev¹*

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

Abstract. Up-to-date native and foreign regulatory and technical documents and scientific publications which are dedicated to the subject of fiber-reinforced composites' defect classification and definition are observed at this article. The review of the most common defects of fiber reinforced plastics was made. The differences in terms of translation in regulatory and technical documents and scientific publications are shown. The variants of defect classification for 2D fiber-reinforced composites based on their common features and publications and documents' areas of knowledge are observed. Data for non-destructive testing techniques which are recommended for different defects detection are given.

Keywords: defect, FRP, delamination, crack, inclusion, disbond, porosity, impact damage, wrinkle, nondestructive testing

For citation: Dikov I.A., Yakovleva S.I., Boychuk A.S., Chertishchev V.Yu. Defect classification for 2D fiber-reinforced composites (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-67-83.

Введение

Стремление оптимизировать весовые характеристики авиационной техники привело к широкому применению полимерных композиционных материалов (ПКМ) при производстве деталей и узлов самолетов [1, 2]. В то же время использование новых материалов в конструкции летательных аппаратов связано с необходимостью отработки технологии изготовления деталей из ПКМ [3–5]. В процессе отработки и производства деталей из ПКМ могут возникать дефекты, которые снижают эксплуатационные и прочностные характеристики конечного изделия [6]. В настоящее время в нормативно-технической документации (НТД) и научно-технической литературе отсутствует единая система классификации и устоявшейся терминологии дефектов 2D-армированных ПКМ. Кроме того, от области знаний, к которой относится НТД или публикация, будет зависеть и используемая терминология по части дефектов: в документации на производство будут встречаться в основном описания производственных дефектов, относящихся к составу и геометрической форме изделия, на эксплуатацию – описания дефектов, появившихся в процессе эксплуатации изделия, а в документах на неразрушающий контроль в основном рассматриваются макродефекты, которые возможно выявить с помощью методов неразрушающего контроля.

В данной статье представлен обзор актуальной НТД, отечественной и зарубежной научно-технической литературы по классификации и терминологии дефектов ПКМ.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.3. «Методы неразрушающих исследований и контроля» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [7].

Нормативные документы по классификации и терминологии дефектов ПКМ

В соответствии с ГОСТ 15467–79 дефектом является каждое отдельное несоответствие продукции установленным требованиям [8]. В области ПКМ существует ГОСТ 32794–2014 [9], в котором приведены определения таких дефектов, как аморфные области (amorphous regions), апельсиновая корка (orange peel), бугорок (pimple), вздутие (blister), вмятина (sink mark), коробление (warp), место расслоения (let-go), облой (flash line), пористость (porosity), пустоты в нечаеистых пластмассах (void), расслоение (delamination), складки (crease, wrinkle), трещины (crack). Следует отметить, что данный перечень не раскрывает в полной мере все существующие типы дефектов ПКМ. Так, согласно ГОСТ Р 56787–2015 (модифицированная версия зарубежного стандарта ASTM E2533-09 «Standard Guide for Nondestructive Testing of Polymer Matrix Composites Used in Aerospace Applications») на неразрушающий контроль композиционных материалов, существуют такие типы дефектов, как загрязнение (contamination), повреждение нитей (damaged filaments), расслоение (delamination), изменение плотности (density variation), деформация под нагрузкой (deformation under load), нарушение связей (disbond), нарушение связей между волокнами (fiber debonding), нарушение соосности волокна (fiber misalignment), разрывы (fractures), включения (fractures), утечки (leaks), незакрепленные или подвижные части (loose or moving parts), микротрещины (microcracks), влага (moisture), пористость (porosity), изменение толщины (thickness variation), недоотверждение (undercure), объемные включения (volumetric effects) и пустоты (voids) [10, 11] (табл. 1). Следует отметить, что некоторые названия дефектов в приведенных документах являются переводом терминов из зарубежной нормативной документации и в отечественной практике не применяются.

Таблица 1

Дефекты, выявляемые методами неразрушающего контроля [10]

Дефект	Акустическая эмиссия	Компьютерная томография	Течеис- кане	Радиография, радиоскопия	Шерография	Измерение деформации	Термография	Ультразвуко- вой контроль	Визуально- измеритель- ный контроль
Загрязнение	–	+	–	+	–	–	–	+	+
Повреждение нитей	+	+	–	+	–	–	–	–	–
Расслоение	+	+	–	–	+	–	+	+	+
Изменение плотности	–	+	–	+	–	–	+	+	–
Деформация под нагрузкой	–	–	–	–	+	+	–	–	–
Нарушение связей	–	+	–	–	+	–	+	+	+
Нарушение связей между волокнами	+	+	–	–	–	–	+	+	–
Нарушение соосности волокна	–	+	–	+	–	–	+	–	–
Разрывы	+	+	–	+	–	–	+	+	+
Включения	–	+	–	+	–	–	+	+	+
Утечки	+	–	+	–	–	–	–	+	–
Незакрепленные или подвижные части	+	–	–	–	–	–	–	–	–
Микротрещины	+	+	–	+	+	–	–	+	–
Влага	–	+	–	+	–	–	+	–	–
Пористость	+	+	–	+	–	–	+	+	–
Изменение толщины	–	+	–	+	+	–	+	+	–
Недоотверждение	–	–	–	–	–	–	–	+	–
Объемные включения	–	+	–	–	–	–	–	–	–
Пустоты	+	+	+	+	–	–	+	+	–

Согласно ГОСТ Р 56975–2016, который является модифицированной версией зарубежного стандарта ASTM D2563-08 «Standard practice for classifying visual defects in glass-reinforced plastic Laminate parts», в стеклопластиковых изделиях встречаются такие типы дефектов, как скол (chip), трещина (crack), поверхностная трещина (crack surface), волосяная трещина (cracking), расслаивание краев (delamination edge), внутреннее расслаивание (delamination internal), сухое место (dry-spot), инородное включение (foreign inclusion), растрескивание (fracture), пузырь/пустота (air bubble/void), вздутие (blister), подгорание (burned), кратер (fish-eye), непропитанный участок (lack of fillout), апельсиновая корка (orange-peel), бугристость (pimple), раковина (pit/pinhole), пористая поверхность (porosity), избыток отвержденной смолы (pre-gel), смоляной карман (resin-pocket), край с избыточной смолой (resin-rich edge), впадина (sink-mark), разрыв (wash), свищ (wormhole), морщины (wrinkles), царапина (scratch), недодержка (short) [12, 13]. Несомненным преимуществом данного документа является наличие определений приведенных дефектов, указание их допустимых размеров при визуальном контроле, а также иллюстрации дефектов (рис. 1). Следует отметить, что перевод некоторых терминов не соответствует терминам, используемым в других нормативных документах, – например, термин wrinkles переведен как «морщины», хотя в других документах и на практике такой тип дефекта называют складками. При сравнении терминологии трех приведенных НТД выявлено, что во всех трех документах одновременно упоминаются только такие дефекты, как трещины и пустоты, а такие распространенные дефекты, как расслоение, пористость, включение и т. п., упоминаются не во всех документах, либо имеют различные названия.

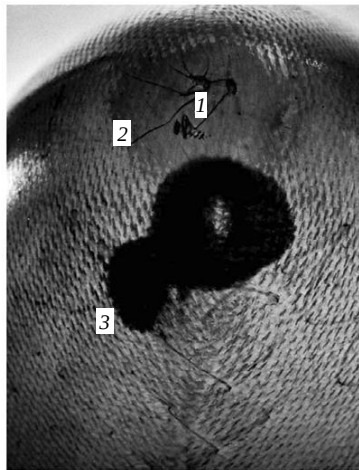


Рис. 1. Примеры дефектов: 1 – сколы; 2 – поверхностные трещины; 3 – внутреннее расслаивание [12]

Первые зарубежные нормативные документы, распространяющиеся на изготовление деталей из ПКМ, а также проведение их неразрушающего контроля появились несколько десятилетий назад. В них подробно описаны возможные типы дефектов, возникающих в процессе производства, а также способы их выявления различными методами неразрушающего контроля. Так, в документе [14] представлены такие типы дефектов, как трещины (crack), непрочности (disbond), расслоения (delamination), включения (inclusions/foreign materials), межслоевые трещины (interplay cracks), пористость (porosity), пустоты (void). Поскольку документ распространяется на неразрушающий контроль композитов при ремонте, то и дефекты, описанные в нем, относятся к макродефектам, которые возможно выявить методами неразрушающего контроля. В документе также представлены графические иллюстрации дефектов, выявляемых при визуальном контроле (рис. 2): царапины (scratch), потертости (abrasion), сколы (nick), вмятины (dent), тепловые повреждения (heat damage), выкрашивание (fraying), накладки связующего (resin ridge), складки (wrinkles), выпуклости (bulging). В документе [15] представлена терминология, распространяющаяся на композиционные материалы. В части дефектов упоминаются расслоения (delamination), непрочности (в том числе отсутствие связи на границе «матрица–волокно») (disbond) и пустоты (void).

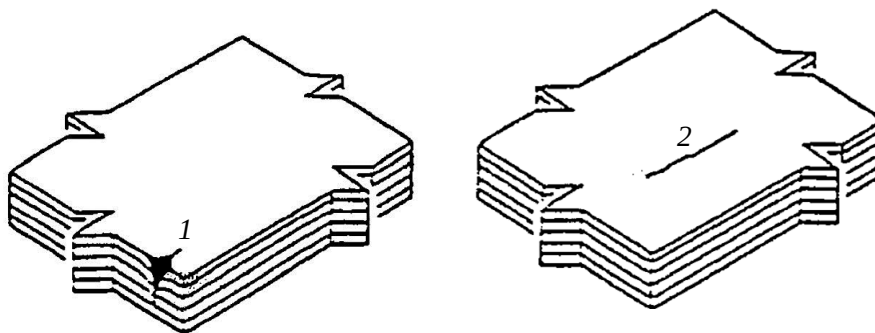


Рис. 2. Примеры дефектов, выявляемых при визуальном контроле: 1 – скол; 2 – царапина [14]

Научно-технические публикации, посвященные классификации и терминологии дефектов ПКМ

Большое количество научно-технических публикаций посвящено вопросу классификации дефектов композиционных материалов по тем или иным общим признакам.

Однако в этих публикациях практически не уделяется внимания вопросу терминологии существующих дефектов. При анализе отечественной научно-технической литературы в области классификации дефектов ПКМ следует отметить труды [16, 17], где дефекты разделены на группы по степени опасности. С уменьшением номера группы увеличивается степень опасности дефекта. К первой группе относятся такие дефекты, как низкая степень отверждения связующего и несоответствие норме состава материала по всему объему детали; ко второй – расслоения; к третьей – трещины; к четвертой – локальное несоответствие норме состава материала; к пятой – раковины, инородные включения, складки, свили, подмятия и царапины; к шестой – выкрашивание по кромкам отверстий и гнезд, отрыв поверхностных слоев, сколы и отверстия; к седьмой – отклонения угла армирования и искривление волокон в плоскости слоев. В работе [16] представлены графические иллюстрации дефектов (рис. 3). Недостатками указанной классификации, как уже отмечалось, являются отсутствие терминологических определений приведенных дефектов и субъективность при присвоении степени опасности тем или иным дефектам.

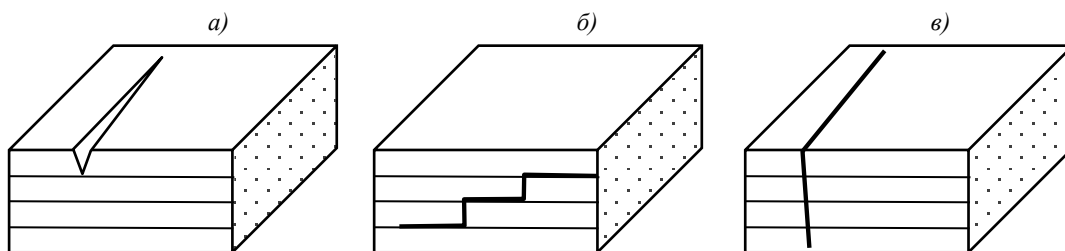


Рис. 3. Иллюстрации поверхностной (а), внутренней (б) и сквозной трещин (в) [16]

В работе [18] приведены два вида классификации дефектов: по этапу, на котором они возникают, и по особенностям строения дефектов, являющимся общими для каждой группы. Классификация по возникновению дефектов включает следующие этапы: изготовление препрега (жгутового или тканого), раскрой, сборка пакета, формование деталей и последующая механическая обработка. При классификации, основанной на особенностях строения дефектов, выделяют пять групп:

- несоответствие показателей связующего и армирующего наполнителя требуемым значениям по всему объему детали или ее значительной части (низкая степень отверждения связующего, отклонение от требуемого состава и качества связующего и армирующего наполнителя в композите и т. п.);
- инородные включения и несплошности (пористость, газовые раковины, трещины, расслоения и т. п.);
- искажения структуры композита (отклонение угла армирующего наполнителя, свили, складки и т. п.);
- поверхностные дефекты (царапины, сколы, отрыв поверхностных слоев, недоформовка и т. п.);
- дефекты, обусловленные изменениями объема (остаточные напряжения, коробления).

В работе приведены терминологические определения только для некоторых типов дефектов. Однако следует отметить, что представленные иллюстрации дефектов являются нетипичными (рис. 4), что, в свою очередь, может привести к ошибке в интерпретации типов дефектов.

Основными дефектами ПКМ, согласно работе [19], являются усталостные трещины, расслоения различного рода и ударные повреждения. В статье [20] выделяют такие дефекты, как трещины, пористость, расслоения, непрочности, посторонние включения.

В работе [21], где рассматриваются появление, развитие и обнаружение трещин, дефектами ПКМ называют пустоты, расслоения, трещины и микротрещины. Такие дефекты, как трещины в матрице и на границе «матрица–волокно», расслоения, повреждение волокна, приведены в статье [22], посвященной исследованию дефектов в ПКМ с помощью акустической эмиссии. В работе [23] упоминаются следующие дефекты: пористость, пустоты, расслоения, отсутствие связи между волокном и матрицей, волнистость, складки, повреждение волокна.



Рис. 4. Примеры дефектов: *а* – расслоение, *б* – трещина [18]

Согласно работе [24], где рассматривается ремонт конструкций из ПКМ для летательных аппаратов, основными дефектами являются:

- внутренние технологические микродефекты волокна, матрицы на границе раздела «волокно–матрица» (поры, трещины, расслоения, раковины, складки);
- поверхностные дефекты (риски, царапины, складки, трещины, нахлесты препрега и др.).

При этом все дефекты разделены на два класса: дефекты, не развивающиеся при работе конструкции из ПКМ, и дефекты, развивающиеся в процессе эксплуатации и вызывающие ухудшение эксплуатационных характеристик, вплоть до катастрофических последствий.

В статье [25], посвященной 3D-армированным композитам, рассмотрены дефекты и традиционных 2D-армированных материалов, такие как: расслоения, отклонение угла армирования (ply misalignment), отсутствие связи на границе «матрица–волокно» (disbands), пустоты, ударные повреждения (impact damage), пористость, включения, растрескивание матрицы (matrix cracking), несоответствие объема волокна (inaccurate fibre volume fraction), повреждение волокна (fiber breakage), слипания (kissing bonds) и неполное отверждение (incorrect cure).

В работе об идентификации повреждений в композитных структурах самолета [26] отмечено, что основными дефектами производства являются инородные включения и расслоения, а при эксплуатации – ударные и усталостные повреждения. Особенно опасны ударные повреждения, даже низкоскоростные. Они могут быть получены во время обслуживания летательного средства, например при падении инструмента, попадании камня или града. Низкоэнергетическое ударное повреждение может вызвать растрескивание матрицы и расслаивание композита. Опасность заключается в том, что видимые размеры ударного повреждения могут быть намного меньше реальных. В научно-технической литературе их называют едва видимым ударным повреждением.

В докладе [27] производственными дефектами названы расслоения, нарушение соосности волокна (fiber misalignment), области, обедненные (resin starved) или переполненные связующим (rich areas), пустоты, складки, пористость, термическое разложение (thermal decomposition), неполное отверждение (uneven, insufficient curing), недостаточный объем волокна (insufficient fibre volume), включения. Дефектами

эксплуатации названы ударные повреждения, накопление влаги (moisture ingress), усталостные напряжения (fatigue), трещины, расслоения и непрочности (debonding), повреждение волокна (fibre fracture), эрозия (erosion) и истирание (abrasion), повреждения ультрафиолетом и ветром (UV damage, weathering), химическое воздействие (chemical attack).

В работе [28], посвященной контролю состояния композиционных материалов на основе углеродных волокон с помощью акустической эмиссии, дефекты отнесены к производственным (пустоты, волнистость (waviness) и др.) и эксплуатационным (трещины в матрице (matrix cracking), расслоения, отсутствие связи на границе «матрица–волокно» (debonding), повреждение волокна (fibre fracture), ударные повреждения (impact damage) и др.).

В работе [29] подробно описаны причины появления технологических дефектов ПКМ, предложен классификатор типовых дефектов интегральных конструкций из таких материалов с указанием технологических операций, на которых возникают дефекты, причин возникновения и стадий появления. Дефекты разделены на восемь видов (геометрические, механические, отклонения в соотношении компонентов композиционных материалов, отклонения в рецептуре связующего, отклонения в свойствах армирующего материала, дефекты конструктивно-технологических решений, дефекты формообразующей оснастки, погрешности технологического режима формования). Здесь, так же как и в предыдущих работах, не рассматривается вопрос терминологии дефектов, поэтому некоторые их типы имеют наименования, отличающиеся от приведенных в других публикациях.

Классификационная схема производственных и эксплуатационных дефектов представлена на рис. 5 [30]. Все производственные дефекты разделены на три группы: микро-, мини- и макродефекты. Так, к микродефектам относят дефекты, размер которых сравним с размерами армирующих элементов или с толщиной связующего между этими элементами (дефекты армирующих волокон, дефекты матрицы в промежутках между элементарными волокнами, дефекты на поверхности раздела «волокно–матрица» и др.). К мини-дефектам – дефекты, размеры которых сравнимы с размерами толщины элементарного слоя композиционного материала (искривление волокон; мелкие риски, царапины, вмятины, соизмеримые с толщиной элементарного слоя; обеднение связующим отдельных участков или жгутов; инородные включения и др.). К макродефектам относят такие дефекты, как трещины, раковины, вмятины, ударные повреждения, расслоения, непрочности, коробление конструкции, инородные макровключения, крупные риски и царапины, сколы и др.

В работе [31] приведены классификации дефектов по их расположению (внутренние и внешние), по причине появления (производственные и эксплуатационные), в зависимости от характера (четыре группы: отклонения от заданных размеров, нарушения целостности, инородные включения и отклонения от заданного состава и структуры). К дефектам отклонения от заданных размеров относят вмятины и коробления. К нарушениям целостности причисляют такие внутренние дефекты как расслоения, трещины, поры, непрочности, раковины в прослойках связующего или клеевом слое, разрывы материала, в том числе армирующего наполнителя, пробоины, а также внешние сколы, царапины, выкрашивания и отслоения. К инородным включениям относят чужеродные тела, попавшие внутрь композиционного материала и отличающиеся от него химическим составом. Отклонения от заданного состава или структуры ПКМ вызваны, как правило, нарушением рецептуры материала и технологии изготовления, а также появляются в результате старения.

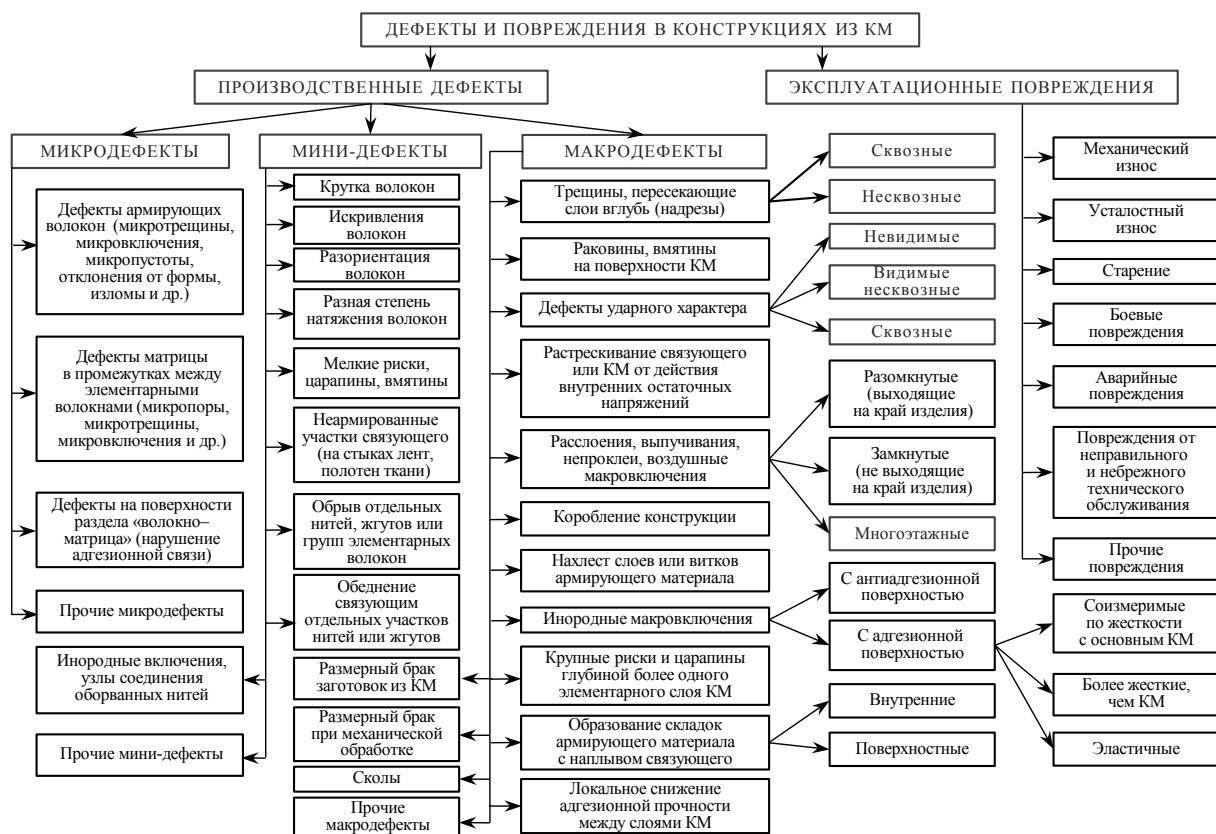


Рис. 5. Классификационная схема производственных дефектов и эксплуатационных повреждений в конструкциях из композиционных материалов (КМ) [30]

К основным внутренним дефектам, согласно работе [32], относят: расслоения, трещины, ударные повреждения, пористость, зоны повышенного и пониженного содержания связующего, отклонения от оптимального режима полимеризации связующего, отклонения от заданной схемы армирования. В отличие от металлов, где требуется выявление мелких дефектов (до 0,4 мм), в ПКМ обычно допустимы дефекты площадью от 1 см² и более.

Согласно исследованиям [33, 34], дефекты в композиционных материалах можно разделить на четыре группы:

- дефекты волокна;
- дефекты матрицы и связующего;
- дефекты укладки или намотки;
- дефекты эксплуатации.

К дефектам волокна относят повреждение волокна, его перекручивание, волнистость, которые приводят к снижению прочностных характеристик. Дефектами матрицы являются пустоты и пористость, образующиеся из-за избытка летучих веществ (включая водяной пар). К дефектам укладки и намотки относят нарушение угла армирования, искривление волокон, неравномерную пропитку связующим, коробление, скручивание, а также отсутствие контакта между волокном и матрицей, пустоты, пористость, отслоения, инородные включения. Дефекты эксплуатации делят на трансслоевые (translaminar) трещины, межслоевые (interlaminar) трещины (расслоения) и трансволокнистые (transfibrous) трещины (рис. 6) или их комбинацию. Как правило, причиной появления таких дефектов в эксплуатации являются ударные повреждения, воздействия влаги и температуры, а также молниевые разряды.

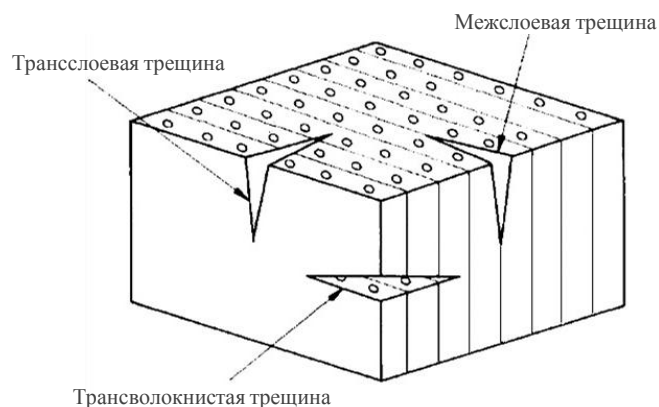


Рис. 6. Иллюстрация дефектов полимерных композиционных материалов [33]

В статье [35] выделяют дефекты матрицы, волокна и дефекты на границе матрицы и волокна. Дефектами волокна являются волнистость и несоосность, а также его повреждение. Дефектами на границе матрицы и волокна – нарушение сцепления и межслоевые расслоения. К дефектам матрицы относят неполное отверждение и пустоты. Пустоты, по мнению авторов, являются наиболее значимыми дефектами, так как могут возникать на различных технологических циклах производства и влияют на многие свойства композиционных материалов.

В работе [36] дефекты распределены по критериальным признакам: по происхождению, местоположению и размеру. При этом по происхождению дефекты делят на сырьевые (вызванные нарушением качества используемого сырья), технологические (отклонения в составе ПКМ или в схеме армирования, неполная степень отверждения матрицы, утолщения и т. п.), эксплуатационные (повреждения, вызванные механическими или усталостными нагрузками) и аварийные (вызванные непредусмотренными внешними воздействиями). По местоположению выделяют внешние дефекты (трещины, царапины, сколы и др.), внутренние (расслоения, трещины, зоны пористости и др.), изолированные (замкнутые, не выходящие за край детали) и сквозные. Классификация по размеру включает нано- (<100 нм), микро- (от 100 нм до 100 мкм) и макродефекты (>100 мкм).

В статьях, посвященных критериям допуска дефектов при производстве композитов [37] и происхождению дефектов в композиционных материалах [38], приведена таксономия их типов в зависимости от причины появления. Так, в композитных деталях разделяют следующие дефекты: выкладки и формования; геометрии; сборки, механической и ручной обработки.

К дефектам выкладки и формования относят: пустоты (вызваны влажностью, несовместимостью пары волокно/связующее, сухими пятнами и др.), расслоения (вызваны скоплением пустот, загрязнением препрега, включениями и др.), ошибки выкладки (вызваны поврежденным и плохо подготовленным инструментом, загрязнением поверхностей и др.), ошибки формования (несоблюдение времени выдержки, параметров давления, температуры и др.), а также ошибки в технологических документах.

К дефектам геометрии относят: упругие и остаточные напряжения (скручивание, коробление и др.), дефекты толщины и краев (нарушения расчетной толщины и размера края и др.), дефекты сот в сэндвич-конструкциях (повреждения сот и др.), дефекты волокна (волнистость волокна, складки, нарушение угла армирования и др.).

К третьему типу относят дефекты механической обработки (нарушение геометрической формы краев детали, положения и размера отверстий и др.), сборки (нарушение герметизации и склейки, дефекты покраски и др.) и ручной обработки (ударные повреждения, сколы и др.).

Согласно работе [39], основными типами производственных и эксплуатационных дефектов в монолитных конструкциях ПКМ являются расслоения, трещины, полости, посторонние включения, непрочности, зоны повышенной пористости, недостаточная степень отверждения связующего, нарушение соотношения компонентов (связующего и наполнителя), ударные, термические повреждения и повреждения в результате удара молнией. На рис. 7 представлены дефекты в монолитных полимерах, а на рис. 8 – статистические данные по повреждениям конструкций авиационной техники в условиях эксплуатации. Таким образом, наиболее часто встречаемыми дефектами являются вмятины, пробойны, царапины и трещины.

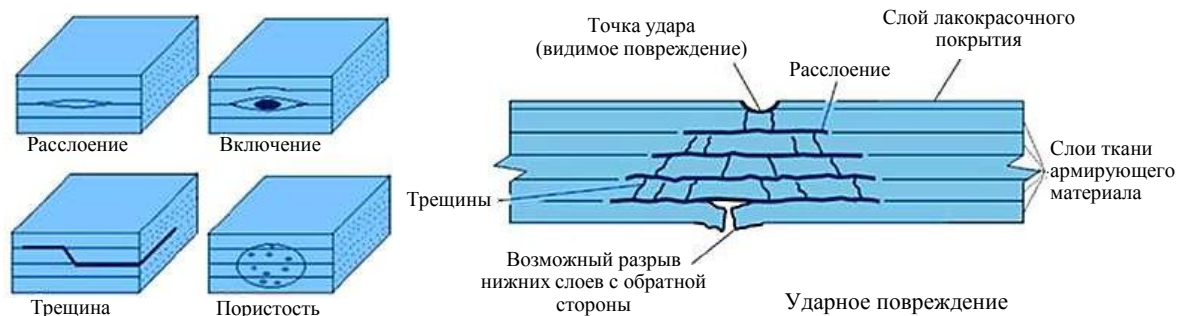


Рис. 7. Дефекты в монолитных полимерных композиционных материалах [39]



Рис. 8. Распределение повреждений по типам (826 повреждений) [39]

В работе [40] отмечено, что дефекты, возникающие в процессе производства, отличаются от дефектов, возникающих в процессе эксплуатации, и подходы к неразрушающему контролю на этих стадиях также могут быть разными. Так, дефектами производства названы пористость, нарушение соотношения компонентов (наполнителя и связующего), включения, микротрещины, расслоения, складки в слоях, а дефектами эксплуатации – ударные, термические повреждения и поражения молнией. Приведена также информация по рекомендуемым методам неразрушающего контроля для выявления различных типов дефектов (табл. 2). При сравнении данных табл. 1 и 2 видно, что имеются разногласия в части применимости некоторых методов неразрушающего контроля для выявления трещин, пористости и расслоений. Это можно объяснить различной морфологией указанных дефектов, а также разнообразием исследуемых конструкций – в зависимости от этого выявляемость тем или иным методом может меняться. Так, например, в табл. 1 указано, что расслоения не могут быть выявлены радиографическим

методом, а в табл. 2 радиография имеет ограниченное применение, что в принципе верно, поскольку при определенном размере исследуемого объекта и положении в нем расслоения последнее может быть выявлено указанным методом. Похожая ситуация с выявлением расслоений визуальным методом: дефекты, выходящие на край, вполне могут быть выявлены, в отличие от внутренних дефектов, не выходящих на поверхность.

Таблица 2

Неразрушающие методы, применяемые для контроля композитов [40]

Метод неразрушающего контроля	Пористость	Расслоения и непрочности в монолитах	Расслоения в обшивке	Трещины	Повреждение поверхности	Попадание воды	Складки
Визуальный	–	–	–	–	Р	–	Р
Ударно-акустический	–	О	Р	–	–	–	–
Ультразвуковой теневой	Р	Р	Р	–	–	Р	–
Ультразвуковой эхо-импульсный	Р	Р	–	О	–	–	Р
Резонансный	–	Р	Р	–	–	О	–
Радиография	О	О	–	Р	–	Р	О
Термография	О	Р	Р	–	–	Р	–
Шерография	О	Р	Р	–	–	О	О
Электромагнитный	–	О	–	О	–	–	–
Акустическая эмиссия*	–	Р	–	Р	–	–	–

* Требуется нагружения конструкции.

Примечание. Р – рекомендуемый; О – ограниченное применение.

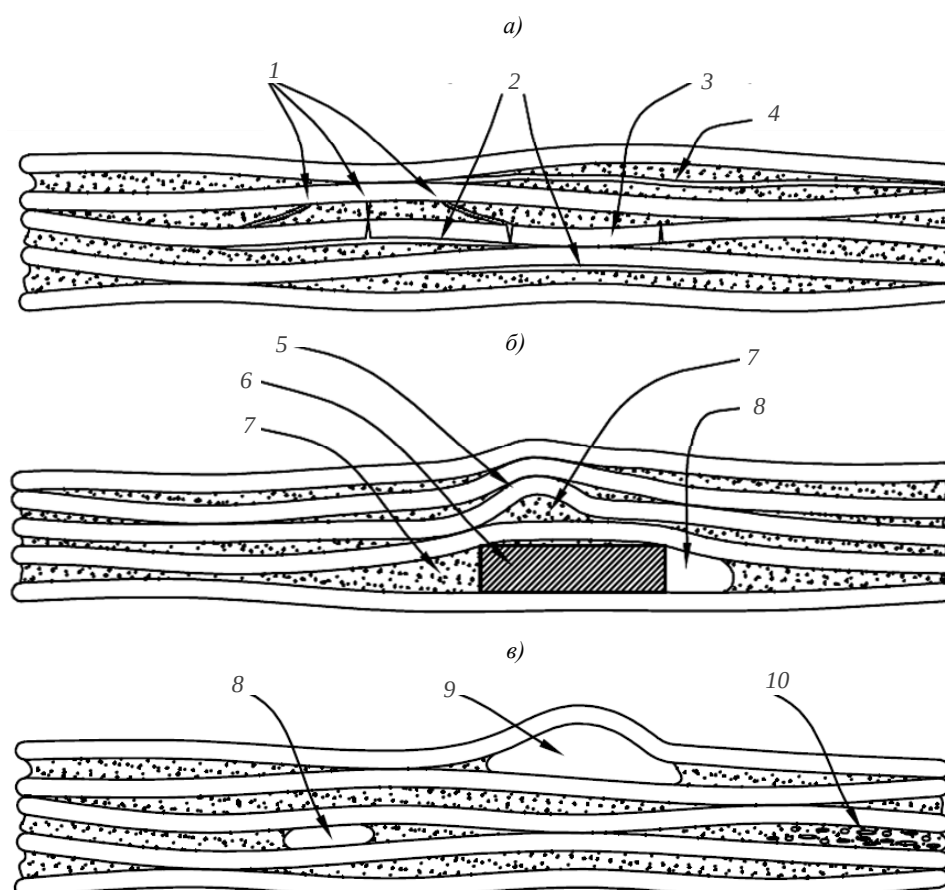


Рис. 9. Иллюстрации дефектов полимерных композиционных материалов: а – трещины в матрице (1), отсутствие связи на границе «матрица–волокно» (2), повреждение волокна (3), расслоение (4); б – складки (5), посторонние включения (6), избыток связующего (7), поры/пустоты (8); в – поры/пустоты (8), вздутие (9) и пористость (10) [41]

Наглядные иллюстрации дефектов ПКМ приведены в работе [41] (рис. 9). По мнению авторов, дефекты появляются на трех стадиях жизни полимера: в процессе производства волокна, в процессе изготовления композита и в процессе эксплуатации. В процессе производства волокон износ оборудования может привести к их повреждению, что в последующем может стать причиной отсутствия связи на границе «матрица–волокно» (рис. 9, а). Трещины в матрице также способствуют попаданию влаги и приводят к отсутствию связи на границе «матрица–волокно». В процессе изготовления композита важно не допускать появления складок (рис. 9, б), так как они могут снизить прочностные свойства итогового изделия. Во время укладки между слоями может находиться воздух – такие дефекты называют пора́ми/пустотами (рис. 9, в). В то же время вздутия, поры/пустоты и пористость могут образоваться в процессе формования из-за избытка летучих веществ. Посторонние включения (рис. 9, б), попавшие в материал во время укладки слоев, могут вызвать появление пор/пустот и расслоений. Изменение плотности материала вследствие избытка или недостатка связующего способствует растрескиванию матрицы и образованию расслоений (в случае избытка связующего) или появлению пор и пустот (в случае недостатка связующего).

Заключение

Проведен анализ нормативно-технической документации и научно-технических статей, в которых содержится информация о таких дефектах, как расслоения, трещины, включения, пустоты и поры, пористость, ударные повреждения, складки, сколы, царапины, недостаточная степень отверждения связующего, непроклеи, несоответствие нормам состава, повреждение волокна, вмятины, коробление, нарушение угла армирования, накопление влаги, загрязнение поверхности, волнистость волокна, нарушение соосности волокна, выкрашивание, скручивание, деформация под нагрузкой, изменение плотности, нарушение связей, пробоины, апельсиновая корка и др. Однако наиболее упоминаемыми дефектами в проанализированных документах являются: расслоения (30 упоминаний), трещины (23 упоминания), включения (20 упоминаний), пустоты и поры (18 упоминаний), пористость (17 упоминаний), ударные повреждения (15 упоминаний), складки (11 упоминаний), сколы (10 упоминаний), царапины (10 упоминаний), недостаточная степень отверждения связующего (10 упоминаний), непроклеи (в том числе отсутствие связи на границе «матрица–волокно») (9 упоминаний). Перечисленные дефекты на практике хорошо поддаются выявлению с помощью различных методов неразрушающего контроля: визуального, радиационного [42], акустического [43] и теплового [44].

Согласно данным проанализированных источников, существует несколько вариантов классификации дефектов, объединенных общими признаками. В работах [16, 17] дефекты классифицируют по степени опасности; в статье [18] приводятся два вида классификации дефектов: по этапу, на котором они возникают, и по особенностям их строения, общим для каждой группы дефектов; в работе [29] разработана многоуровневая классификация технологических дефектов, возникающих на всех производственных циклах; согласно исследованиям [26–28, 30, 31, 39–41], дефекты делятся на производственные и эксплуатационные; в работе [31] приведена классификация дефектов по их расположению, причине появления и характеру (отклонение от заданных размеров, нарушение целостности, инородные включения и отклонение от заданного состава и структуры); в статьях [33, 34] дефекты разделены на четыре группы: дефекты волокна, дефекты матрицы и связующего, дефекты укладки или намотки и дефекты эксплуатации; в монографии [36] все дефекты распределены по критериальным признакам: по происхождению, местоположению и размеру; в работах [37, 38] выделяют дефекты выкладки и формования, дефекты геометрии, дефекты сборки, механической и ручной обработки.

Таким образом, можно сделать вывод, что в настоящее время в нормативной документации и научно-технической литературе отсутствует единая система классификации и

терминологии дефектов 2D-армированных ПКМ. Этот факт можно объяснить тем, что задача классификации дефектов полимеров не является тривиальной, поскольку в зависимости от области знаний, к которой относятся документация или публикация, будут существовать и разные подходы к классификации дефектов: в производстве встречаются в основном дефекты, относящиеся к составу и геометрической форме изделия; в эксплуатации – дефекты, появившиеся в результате механических и циклических нагрузок; в документах на неразрушающий контроль – в основном макродефекты, которые можно выявить с помощью методов неразрушающего контроля. Наиболее распространенной классификацией является деление дефектов на производственные и эксплуатационные.

В будущем авторы данной статьи планируют провести собственную таксономию дефектов, систематизировав полученные при исследовании данные, привести в соответствие терминологию наиболее часто встречающихся дефектов, а также дополнить их графическими иллюстрациями и реальными фотографиями.

Список источников

1. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 75 лет поиска, творчества, открытий / сост. А.П. Петрова; под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2007. 343 с.
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. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.09.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
4. 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.
5. 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.
6. Мурашов В.В. Контроль и диагностика многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов акустическими методами: монография. М.: Спектр, 2016. 244 с.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. ГОСТ 15467–79. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2009. 25 с.
9. ГОСТ 32794–2014. Композиты полимерные. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2015. 98 с.
10. ГОСТ Р 56787–2015. Композиты полимерные. Неразрушающий контроль. М.: Стандартинформ, 2016. 71 с.
11. ASTM E2533-09. Standard Guide for Nondestructive Testing of Polymer Matrix Composites Used in Aerospace Applications. ASTM International, 2009. 47 p.
12. ГОСТ Р 56975–2016. Композиты полимерные. Показатели внешнего вида изделий из многослойных стеклокомпозитов. М.: Стандартинформ, 2016. 35 с.
13. ASTM D2563-08. Standard Practice for Classifying Visual Defects in Glass-Reinforced Plastic Laminate Parts. ASTM International, 2008. 24 p.
14. SAE ARP5089. Composite Repair NTD/NDI Handbook. SAE International, 2011. 98 p. DOI: 10.4271/ARP5089.
15. ASTM D3878-07. Standard Terminology for Composite Materials. ASTM International, 2007. 5 p.
16. Мурашов В.В., Румянцев А.Ф. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов и методы их выявления. Часть 1. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов // Контроль. Диагностика. 2007. № 4. С. 23–32.

17. Мурашов В.В., Румянцев А.Ф. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов и методы их выявления. Часть 2. Методы выявления дефектов монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов // Контроль. Диагностика. 2007. № 5. С. 31–42.
18. Карташова Е.Д., Муйземнек А.Ю. Технологические дефекты полимерных слоистых композиционных материалов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. 2017. № 2 (42). С. 79–89. DOI: 10.21685/2072-3059-2017-2-7.
19. Куликов В.В., Петрова А.П. Анализ типов дефектов в клеевых соединениях авиационной техники и их ремонт // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 5. С. 24–27.
20. Особенности неразрушающего контроля композиционных материалов низкочастотными акустическими методами // Контроль. Измерение. Диагностика. URL: <http://defectoscop.ru/page19.html> (дата обращения: 26.09.2022).
21. Azmah Hanim M.A., Brabazon D., Hashmi M.S.J. Cracks, microcracks, and fracture toughness of polymer composites: formation, testing method, nondestructive detection, and modifications // Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites. Woodhead Publishing, 2019. P. 157–180. DOI: 10.1016/B978-0-08-102293-1.00008-5.
22. Иванов В.И., Белов П.А., Насибуллин Т.С. Дефекты в композиционных материалах как источник акустической эмиссии // Знание. 2016. № 3-2 (32). С. 23–29.
23. Smith R.A. Use of 3D ultrasound data sets to map the localised properties of fibre-reinforced composites: PhD thesis. University of Nottingham, 2010. URL: <http://eprints.nottingham.ac.uk/31253/1/Full%20Thesis%20Chapters%20%282%29.pdf> (дата обращения: 26.09.2022).
24. Ривин Г.Л. Ремонт конструкций из полимерных композиционных материалов летательных аппаратов: учеб. пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2000. 75 с.
25. Saboktakin A. 3D textile preforms and composites for aircraft structures: a review // International Journal of Aviation, Aeronautics, and Aerospace. 2019. Vol. 6. Is. 1. Art. 2. P. 1–41. DOI: 10.15394/ijaaa.2019.1299.
26. Katunin A., Dragan K., Dziendzikowski M. Damage identification in aircraft composite structures: A case study using various non-destructive testing techniques // Composite Structures. 2015. Vol. 127. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.compstruct.2015.02.080.
27. Practical Applications «New» NDT Techniques on Composite Material in the Aerospace Industry. 2014. URL: http://ndt.aero/images/Presentation_26_Nov_2014.pdf (дата обращения: 26.09.2022).
28. Ning W. Structural Health Condition Monitoring of Carbon-Fibre Based Composite Materials Using Acoustic Emission Techniques: Thesis M. Sc. University of Birmingham, 2015. URL: <https://core.ac.uk/download/pdf/33528371.pdf> (дата обращения: 26.09.2022).
29. Гайдачук А.В., Кондратьев А.В., Омельченко Е.В. Анализ технологических дефектов, возникающих в серийном производстве интегральных авиаконструкций из полимерных композиционных материалов // Авиационно-космическая техника и технология. 2010. № 3 (70). С. 11–20.
30. Воробей В.В., Маркин В.Б. Контроль качества изготовления и технология ремонта композитных конструкций: монография. Новосибирск: Наука, 2006. 190 с.
31. Аунг Т.Х. Анализ дефектов в изделиях из полимерных материалов и восстановление их несущей способности методом сварки: дис. ... канд. техн. наук. М.: МАТИ – РГТУ имени К.Э. Циолковского, 2014. 197 с.
32. Неразрушающий контроль: справочник в 7 т. / под общ. ред. В.В. Клюева. М.: Машиностроение, 2004. Т. 3: Ультразвуковой контроль / И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. 864 с.
33. Adams R.D., Cawley P. A review of defect types and nondestructive testing techniques for composites and bonded joints // NDT International. 1988. Vol. 21. No. 4. P. 208–222.
34. Cawley P., Adams R. Defect types and NDT for composites and bonded joints // Materials Science and Technology. 1989. Vol. 5. P. 406–447.
35. Mehdikhani M., Gorbatiikh L., Verpoest I., Lomov S.V. Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance // Journal of Composite Materials. 2018. Vol. 53. Is. 12. P. 1–91. DOI: 10.1177/0021998318772152.
36. Баурова Н.И., Зорин В.А. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб. пособие. М.: МАДИ, 2016. 264 с.

37. Crowley D.M., Ward C., Potter K. A Status of Acceptance Criteria and Process Requirements in Advanced Composites Manufacturing, and Whether They are Fit for Purpose. Bristol: SAE International, 2013. 10 p. DOI: 10.4271/2013-01-2144.
38. Potter K. Understanding the origins of defects and variability in composites manufacture // ICCM-17. Edinburgh, July 27–31, 2009. URL: <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/papers/P1.5%20Potter.pdf> (дата обращения: 26.09.2022).
39. Чертищев В.Ю. Разработка технологий и средств акустического импедансного контроля многослойных сотовых конструкций из полимерных композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020. 180 с.
40. Bossi R.H., Giurgiutiu V. Nondestructive testing of damage in aerospace composites // Polymer Composites in the Aerospace Industry. Elsevier Ltd., 2015. P. 413–448. DOI: 10.1016/B978-0-85709-523-7.00015-3.
41. Unnthorsson R., Jonsson M.T., Runarsson T.P. NDT methods for evaluating carbon fiber composites // Proc. Composites Testing and Model Identification. Bristol, 2004. P. 21–23.
42. Косарина Е.И., Крупнина О.А., Демидов А.А., Михайлова Н.А. Цифровое оптическое изображение и его зависимость от радиационного изображения при неразрушающем контроле методом цифровой рентгенографии // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
43. Славин А.В., Далин М.А., Диков И.А., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю. Современные тенденции развития акустических методов неразрушающего контроля в авиационной отрасли (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 12 (106). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-96-106.
44. Vavilov V.P., Chulkov A.O., Nesteruk D.A., Plesovskikh A.V. A complex approach to the development of the method and equipment for thermal nondestructive testing of CFRP cylindrical parts // Composites. Part B: Engineering. 2015. Vol. 68. P. 375–384. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.09.007.

References

1. *History of aviation materials science. VIAM – 75 years of search, creativity, discoveries.* Ed. E.N. Kablov. Moscow: Nauka, 2007, 343 p.
2. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Tkachuk A.I., Donetskyy K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021. no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: September 26, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
4. 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 tekhnologii*, 2018, no. 3 (52), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
5. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
6. Murashov V.V. Control and diagnostics of multilayer structures made of polymeric composite materials by acoustic methods: monograph. Moscow: Spektr, 2016, 244 p.
7. 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 tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. State Standard 15467–79. *Product quality management. Basic concepts. Terms and Definitions.* Moscow: Standartinform, 2009, 25 p.
9. State Standard 32794–2014. *Polymer composites. Terms and Definitions.* Moscow: Standartinform, 2015, 98 p.
10. State Standard R 56787–2015. *Polymer composites. Unbrakable control.* Moscow: Standartinform, 2016, 71 p.
11. ASTM E2533-09. *Standard Guide for Nondestructive Testing of Polymer Matrix Composites Used in Aerospace Applications.* ASTM International, 2009, 47 p.

12. State Standard R 56975–2016. *Polymer composites. Indicators of the appearance of products from multilayer glass composites*. Moscow: Standartinform, 2016, 35 p.
13. ASTM D2563-08. *Standard Practice for Classifying Visual Defects in Glass-Reinforced Plastic Laminate Parts*. ASTM International, 2008, 24 p.
14. SAE ARP5089. *Composite Repair NTD/NDI Handbook*. SAE International, 2011, 98 p. DOI: 10.4271/ARP5089.
15. ASTM D3878-07. *Standard Terminology for Composite Materials*. ASTM International, 2007, 5 p.
16. Murashov V.V., Rumyantsev A.F. Defects in monolithic parts and multilayer structures made of polymer composite materials and methods for their detection. Part 1. Defects in monolithic parts and multilayer structures made of polymer composite materials. *Kontrol. Diagnostika*, 2007, no. 4, pp. 23–32.
17. Murashov V.V., Rumyantsev A.F. Defects in monolithic parts and multilayer structures made of polymer composite materials and methods for their detection. Part 2. Methods for detecting defects in monolithic parts and multilayer structures made of polymer composite materials. *Kontrol. Diagnostika*, 2007, no. 5, pp. 31–42.
18. Kartashova E.D., Muizemnek A.Yu. Technological defects of polymeric layered composite materials. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Povolzhskiy region. Tekhnicheskie nauki*, 2017, no. 2 (42), pp. 79–89. DOI: 10.21685/2072-3059-2017-2-7.
19. Kulikov V.V., Petrova A.P. Analysis of types of defects in adhesive joints of aviation equipment and their repair. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2011, no. 5, pp. 24–27.
20. Features of non-destructive testing of composite materials by low-frequency acoustic methods. *Control. Measurement. Diagnostics*. Available at: <http://defectoscop.ru/page19.html> (дата обращения: 26.09.2022).
21. Azmah Hanim M.A., Brabazon D., Hashmi M.S.J. Cracks, microcracks, and fracture toughness of polymer composites: formation, testing method, nondestructive detection, and modifications. *Failure Analysis in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Woodhead Publishing, 2019, pp. 157–180. DOI: 10.1016/B978-0-08-102293-1.00008-5.
22. Ivanov V.I., Belov P.A., Nasibullin T.S. Defects in composite materials as a source of acoustic emission. *Znanie*, 2016, no. 3–2 (32), pp. 23–29.
23. Smith R.A. *Use of 3D ultrasound data sets to map the localised properties of fibre-reinforced composites*: PhD thesis. University of Nottingham, 2010. Available at: <http://eprints.nottingham.ac.uk/31253/1/Full%20Thesis%20Chapters%20%28%29.pdf> (accessed: September 26, 2022).
24. Rivin G.L. *Repair of structures made of polymer composite materials for aircraft*: textbook. Ulyanovsk: UIGTU, 2000, 75 p.
25. Saboktakin A. 3D textile preforms and composites for aircraft structures: a review. *International Journal of Aviation, Aeronautics, and Aerospace*, 2019, vol. 6, is. 1, art. 2. pp. 1–41. DOI: 10.15394/ijaaa.2019.1299.
26. Katunin A., Dragan K., Dziendzikowski M. Damage identification in aircraft composite structures: A case study using various non-destructive testing techniques. *Composite Structures*, 2015, vol. 127, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.compstruct.2015.02.080.
27. *Practical Applications «New» NDT Techniques on Composite Material in the Aerospace Industry*. 2014. Available at: http://ndt.aero/images/Presentation_26_Nov_2014.pdf (accessed: September 26, 2022).
28. Ning W. *Structural Health Condition Monitoring of Carbon-Fibre Based Composite Materials Using Acoustic Emission Techniques*: Thesis M. Sc. University of Birmingham, 2015. Available at: <https://core.ac.uk/download/pdf/33528371.pdf> (accessed: September 26, 2022).
29. Gaidachuk A.V., Kondratiev A.V., Omelchenko E.V. Analysis of technological defects arising in the serial production of integral aircraft structures from polymer composite materials. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya*, 2010, no. 3 (70), pp. 11–20.
30. Vorobey V.V., Markin V.B. *Quality control of manufacturing and repair technology of composite structures*. Novosibirsk: Nauka, 2006, 190 p.
31. Aung T.H. *Analysis of defects in products made of polymeric materials and restoration of their bearing capacity by welding*: Cand. Sc. (Tech.). Moscow: MATI – RGTU named after K.E. Tsiolkovsky, 2014, 197 p.

32. *Non-destructive testing*: a reference book in 7 vols. Ed. V.V. Klyuev. Moscow: Mashinostroyeniye, 2004, vol. 3: Ultrasonic testing, 864 p.
33. Adams R.D., Cawley P. A review of defect types and nondestructive testing techniques for composites and bonded joints. *NDT International*, 1988, vol. 21, no. 4, pp. 208–222.
34. Cawley P., Adams R. Defect types and NDT for composites and bonded joints. *Materials Science and Technology*, 1989, vol. 5, pp. 406–447.
35. Mehdikhani M., Gorbatikh L., Verpoest I., Lomov S.V. Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance. *Journal of Composite Materials*, 2018, vol. 53, is. 12, pp. 1–91. DOI: 10.1177/0021998318772152.
36. Baurova N.I., Zorin V.A. *The use of polymer composite materials in the production and repair of machines*: textbook. Moscow: MADI, 2016, 264 p.
37. Crowley D.M., Ward C., Potter K. *A Status of Acceptance Criteria and Process Requirements in Advanced Composites Manufacturing, and Whether They are Fit for Purpose*. Bristol: SAE International, 2013, 10 p. DOI: 10.4271/2013-01-2144.
38. Potter K. *Understanding the origins of defects and variability in composites manufacture*. ICCM-17. Edinburgh, 2009. Available at: <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/papers/P1.5%20Potter.pdf> (дата обращения: 26.09.2022).
39. Chertishchev V.Yu. *Development of Technologies and Means of Acoustic Impedance Control of Multilayer Honeycomb Structures from Polymer Composite Materials*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: Bauman MSTU, 2020, 180 p.
40. Bossi R.H., Giurgiutiu V. Nondestructive testing of damage in aerospace composites. *Polymer Composites in the Aerospace Industry*. Elsevier Ltd., 2015, pp. 413–448. DOI: 10.1016/B978-0-85709-523-7.00015-3.
41. Unnthorsson R., Jonsson M.T., Runarsson T.P. NDT methods for evaluating carbon fiber composites. *Proceedings Composites Testing and Model Identification*. Bristol, 2004, pp. 21–23.
42. Kosarina E.I., Krupnina O.A., Demidov A.A., Mikhaylova N.A. Digital optical pattern and its dependence on the radiation image at non-destructive testing by method of digital radiography. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
43. Slavin A.V., Dalin M.A., Dikov I.A., Boychuk A.S., Chertishchev V.Yu. Current trends in development of acoustic non-destructive testing methods in aviation industry (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 26, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-96-106.
44. Vavilov V.P., Chulkov A.O., Nesteruk D.A., Plesovskikh A.V. A complex approach to the development of the method and equipment for thermal nondestructive testing of CFRP cylindrical parts. *Composites. Part B: Engineering*, 2015, vol. 68, pp. 375–384. DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.09.007.

Информация об авторах

Диков Иван Алексеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Яковлева Светлана Ивановна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бойчук Александр Сергеевич, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Чертисhev Василий Юрьевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Svetlana I. Yakovleva, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander S. Boychuk, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vasily Yu. Chertishchev, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 20.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 28.10.2022.

The article was submitted 06.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 28.10.2022.

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-84-94

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ (обзор)

Н.П. Бурковская¹, Н.В. Севостьянов¹

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

Аннотация. Рассмотрены составы, свойства, способы изготовления металлокерамических материалов (МКМ) для подшипников скольжения транспортных машин и другой техники. Показано, что в качестве матричного материала металлокерамических подшипников в основном используют железо, медь, кобальт и никель или сплавы на их основе. Керамический наполнитель выбирают для улучшения прочностных свойств, повышения износостойкости и несущей способности. Повышение смазывающих характеристик обеспечивают введением в состав МКМ твердых смазок: графита, нитрида бора или сульфидов, а также полимеров.

Ключевые слова: антифрикционные материалы, металлокерамический материал, подшипники скольжения, коэффициент трения, износостойкость, пара трения, триботехнический узел

Для цитирования: Бурковская Н.П., Севостьянов Н.В. Металлокерамические композиционные материалы для подшипников скольжения (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-84-94.

Scientific article

CERMETS FOR PLAIN BEARINGS (review)

N.P. Burkovskaya¹, N.V. Sevostyanov¹

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 compositions, properties, methods of manufacturing of cermet materials for plain bearings of transport vehicles and other equipment are considered. It is shown that iron, copper, cobalt and nickel or alloys based on them are mainly used as the matrix material of cermet bearings. Ceramic filler is selected to improve strength characteristics, increase wear resistance and load-bearing capacity. An increase in lubricating characteristics is provided by the introduction of solid lubricants into the composition of cermet materials: graphite, BN or sulfides, as well as polymers.

Keywords: antifriction materials, cermet material, plain bearings, coefficient of friction, wear resistance, friction pair, tribological unit

For citation: Burkovskaya N.P., Sevostyanov N.V. Cermets for plain bearings (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-84-94.

Введение

Известно, что эволюция подшипников определяется совершенствованием их материалов и смазочных масел, используемых в них для снижения трения.

В отличие от подшипников, работающих в условиях принудительной подачи смазки, подшипники сухого трения не требуют сложной системы подачи смазки и герметизации узлов трения, что в результате способствует снижению массы конструкции машины, повышает ее надежность и упрощает обслуживание. Используемые в настоящее время полимерные и металлополимерные материалы из-за недостаточной несущей способности не позволяют выдержать межремонтный интервал, предусмотренный регламентом технического обслуживания, что приводит к дополнительным финансовым затратам. Одним из эффективных путей решения данной проблемы является применение металлокерамических композиционных материалов для подшипника скольжения.

В данной работе представлен обзор износостойких металлокерамических композиционных материалов для подшипников скольжения сухого трения, в том числе тяжело нагруженных.

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

Металлокерамические композиционные материалы для подшипников

Одним из ответственных элементов узлов трения большинства транспортных машин и механизмов являются подшипники. Выбор материала для подшипника определяется его размерами и условиями эксплуатации [1].

По данным, представленным в патенте [2], в настоящее время наиболее перспективными в области подшипникового производства считаются подшипники на керамической основе, которые можно эксплуатировать при высокой температуре в устройствах, подверженных коррозионному и абразивному воздействию, а также при одновременном воздействии магнитных и электрических полей [3]. В рамках совместного проекта RolaMot разработкой подшипников из керамики занимаются специалисты компаний FEV, FCT и Cerobear. Что касается производства, то подшипники скольжения на керамической основе изготавливают методами порошковой металлургии, являющейся перспективной технологией для массового производства, преимуществ которой заключаются в значительной экономии энергии и материалов, высокой производительности, точности и стабильности. Тем не менее, говоря об изготовлении керамических подшипников скольжения, следует отметить их высокую стоимость. К другим серьезным недостаткам относят также их хрупкость [3, 4]. Использование пластичной металлической матрицы позволяет решить проблему хрупкости, а подшипник, совмещающий керамическую составляющую и пластичную металлическую матрицу, рассматривается как металлокерамический. В развитии современного материаловедения для тяжело нагруженных узлов трения одним из основных направлений является разработка новых металлокерамических материалов (МКМ).

Подшипники скольжения из таких материалов применяют в триботехнических узлах, где необходимы высокая износостойкость и низкий коэффициент трения (до 0,02). В работе [5] МКМ для подшипников условно разделены на две группы:

- пористые материалы на металлической основе и графита: железографит, бронзографит, алюмографит. Материалы этой группы содержат в некоторых случаях твердые смазки (нитрид бора – BN) и сульфиды (WS_2 , MoS_2 , CuS_2 , FeS , CoS , TiS_2 , SnS), содержание которых может меняться от 1,5 до 10 % (по массе). Доля основного металла при этом составляет 88–99 % (по массе), графита 0,3–4 % (по массе) [4, 5];

- сплавы на основе железа, меди и других металлов с полимерной пропиткой, обычно политетрафторэтиленом (ПТФЭ), содержание которого составляет от 1,5 до 10 % (по массе) [5].

Материалы второй группы получают методом взрывного прессования [6, 7]. В качестве полимерной фазы может применяться не только ПТФЭ, но и сверхвысокомолекулярный политетрафторэтилен (СВМПЭ), нейлон, капрон и др. Данные полимеры выполняют при трении роль твердой смазки [8]. Коэффициент трения СВМПЭ (по стали) составляет $\sim 0,1$ [9].

Однако, несмотря на информацию, представленную в работе [5], материалы второй группы с полимерным наполнением в качестве твердой смазки следует определять как металлополимерные подшипниковые материалы. Отдельно необходимо рассматривать проблемы эксплуатационной стойкости и стойкости к климатическим воздействиям таких подшипниковых материалов [10].

В условиях высоких нагрузок, температур и сухого трения на сопряженных поверхностях пары трения могут возникать задиры и схватывание. Разработка металлополимерных подшипников позволяет увеличить запас твердой смазки.

В статье [11] утверждается, что разработка бронзофторопластового материала марки БФГ-50М для узлов трения авиационной техники позволила увеличить пористость бронзового слоя (до 50 %) и запас твердой смазки, следовательно, износостойкость и антифрикционность материала. Тем не менее, авторы пишут, что металлофторопластовый материал не обеспечивает полностью ресурс узлов трения.

Развитие современной науки и техники требует разработки материала, работоспособного в условиях высоких температур, устойчивого к износу и с высокой смазывающей способностью. Поскольку при трении происходит вытеснение смазки с поверхности подшипника, возникает острая необходимость в разработке высокотемпературной смазки для обеспечения способности самосмазывания в условиях повышенного износа при высокой температуре или в агрессивной среде. Большинство таких разработок в основном принадлежит китайским исследователям. В компании Anhui Silver-Ball Bearing Co Ltd (Китай) получены высокопрочные самосмазывающиеся подшипниковые МКМ [12–18], в которых в качестве смазки использовался наноразмерный углерод.

В самосмазывающемся материале на металлической или керамической основе уровень трибологических свойств зависит от осаждения и дисперсного распределения твердой смазки в матричном материале. Важно, чтобы при температуре спекания твердая смазка не потеряла смазывающих свойств, поскольку неравномерность ее распределения или разрушение могут значительно снизить триботехнические характеристики матричного материала. В работе [12] реализован способ решения проблемы высокотемпературного самосмазывания и износа путем оптимального соотношения диаметра частиц исходного порошка и их формы или порообразующего компонента, что позволяет осуществлять регулирование пористости частиц, их размера и распределение.

Разработчиками компании Anhui Silver-Ball Bearing Co Ltd описан способ изготовления высокопрочного самосмазывающегося подшипника из МКМ системы TiC/Fe-Cr-W-Mo-V [12–17], в котором содержание смазки составляет 0,7–0,9 % (по массе), графита 1,0–1,1 % (по массе), а доля основного металла (железа) составляет 65,0–66,0 % (по массе). Кроме того, состав материала содержит значительное количество порообразующего компонента.

Порошковую шихту, восстановленную в атмосфере водорода при температуре 500–520 °С, компактируют в вакууме холодным прессованием при давлении 600–620 МПа с последующим вакуумным жидкофазным спеканием при температуре 1230–1235 °С и охлаждением с печью до комнатной температуры.

Проблему повышения прочности сцепления керамической и металлической фаз подшипника решают путем модификации покрытия карбидом титана – поверхность

частиц керамической фазы покрывали железом и никелем (использовали цитрат железа и основной карбонат никеля). Применение наноуглерода, альгината железа и фероценацетиленового кетона значительно повышает прочность и ударную вязкость материала, улучшает смазочные характеристики и компактируемость в процессе прессования, обеспечивает связуемость пор спеченных материалов. Кроме того, улучшается показатель пористости, а износостойкость подшипника становится чрезвычайно высокой.

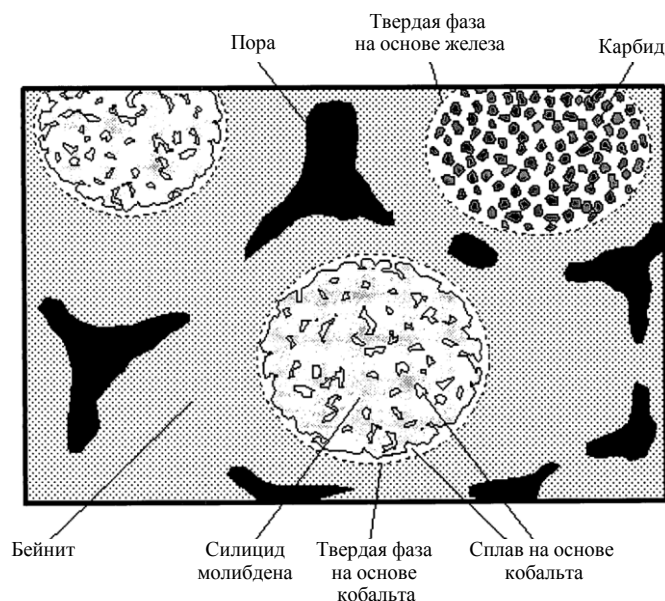
В патенте [18] представлен самосмазывающийся металлокерамический подшипник с высокими показателями твердости, прочности, трещиностойкости и устойчивости к изгибу. Подшипник изготавливают из сырья, аналогичного описанному ранее, с помощью таких соединений, как Mo_2C , WC , LaB_6 , GeO_2 , и волокон бора нанометрового размера, которые улучшают термическое сопротивление и сопротивление изгибу материала подшипника.

Уменьшения размера зерна и увеличения сцепления между металлической матрицей и керамической составляющей достигают с помощью трихлорида галлия и селенида кадмия. Наноразмерные порошки триоксида вольфрама и оксида циркония повышают износостойкость и жаропрочность подшипника в условиях высоких температур [16].

Улучшения смазывающих свойств и износостойкости подшипника достигают благодаря использованию оптического изомера аминокислоты – L-аргинина, триоксида молибдена и нитрата серебра [17]. Применение смешанного оксида лантана и алюминия обеспечивает мелкозернистую структуру материала и повышает жаропрочность подшипника.

В изобретении [18] улучшение смазывающих свойств и ударной вязкости материала подшипника обеспечивают за счет добавления оксида ниобия (V), борида димольдбата, нитевидных кристаллов бората алюминия и порошка вольфрамовой бронзы, легированной танталом.

Способ изготовления износостойкого спеченного сплава с твердой фазой (см. рисунок) описан в работе [19]. Износостойкий спеченный материал содержит от 5 до 40 % (по массе) твердой фазы на основе кобальта (осажденного совместно с силицидом молибдена), диспергированной в матрице сплава железа и состоящей из фаз бейнита, мартенсита и аустенита.



Структура износостойкого спеченного сплава с твердой фазой Fe-Co

Изобретение относится к износостойкому спеченному сплаву, используемому в материалах седел клапанов для автомобильных двигателей большой мощности.

Износостойкий спеченный элемент, содержащий матрицу из сплава на основе железа и твердую фазу, диспергированную в матрице из сплава на основе железа, описан в работе [20]. Частицы сульфида марганца размером 10 мкм и менее равномерно диспергированы в кристаллических зернах матричного сплава на основе железа.

В работе [21] описан износостойкий спеченный материал, в котором карбиды M_6C со средним диаметром частиц 5 мкм и более осаждены в количестве от 20 до 50 % (объемн.) в исходной мартенситной фазе на основе железа, имеющей твердость HRC 50. Более высокой твердости можно достигнуть при отпуске до температуры 600 °С. Износостойкий материал наносят на материал-основу для использования в триботехнических узлах строительных машин и т.п. Применение материала с повышенной стойкостью к заеданию увеличивает срок эксплуатации за счет предотвращения износа, особенно в условиях дефицита смазки при высоких скоростях скольжения.

В патенте [22] японскими разработчиками описан способ изготовления материала для подшипника, который демонстрирует превосходную способность самосмазывания. Материал изготавливают путем смешивания твердой смазки (графит, MoS_2 , WS_2 , стекло, Pb, BN) с порошком на основе железа или меди, затем формируют заготовку и путем последующего взрывного прессования получают материал с высокой плотностью.

Проблему однородного распределения твердых частиц в материале седла клапана двигателя внутреннего сгорания, которое обеспечивает равномерное сопротивление износу по всему объему, решают разработчики в компании Honda Motor Co Ltd [23]. Описан дисперсно-упрочненный медный сплав следующего состава, % (по массе): (6–15)Co, (3–8)Cr (или Mo), (0,3–1)W, (0,5–1,8)Fe, (8–15)Ni, (0,08–0,2)C, (1,5–4)Si, (0,5–0,8)Al, (0,1–0,3)P; остальное – медь и необходимые примеси. Порошковый материал получен лазерным спеканием. Средний размер частиц составляет от 8 до 20 мкм, распределение частиц по размеру – в диапазоне от 0,1 до 100 мкм.

Частицы твердой фазы занимают площадь от 10 до 40 % в произвольном поперечном сечении, т.е. они, по существу, равномерно распределены в медной матрице. По этой причине значения твердости одинаковые по всему объему материала. Частицы с высокой твердостью обладают превосходной износостойкостью. Кроме того, поскольку средний размер частиц и их распределение по размеру находятся в пределах заданных диапазонов, также удастся избежать увеличения шероховатости поверхности.

В работе [24] представлен материал для подшипника, содержащий гранулированный графит и металлическую матрицу. Порошковую смесь предварительно прессуют, а затем производят ее спекание. В спеченном подшипнике реализуется соотношение площади гранул свободного графита в произвольном поперечном сечении подшипника 25 к ~80 %.

В настоящее время выпускается большое количество «твердых сплавов», представляющих собой металлические композиционные материалы с высоким содержанием твердой фазы на металлической связке [25, 26], которые нашли широкое применение в металлообрабатывающей промышленности для изготовления расходных инструментов. Благодаря высоким показателям износостойкости, твердости и прочности при ударе такие материалы применяют для производства подшипников скольжения, работающих в неблагоприятных условиях. Например, из них изготавливают подшипники скольжения для работы в скважинном оборудовании в условиях высокого абразивного износа и повышенных радиальных и осевых нагрузок [27].

В охранном документе компании Shandong University of Technology [28] описан композиционный материал на основе кобальта. Изобретение относится к области

высокотемпературных износостойких сплавов. Состав матричного сплава следующий, % (по массе): $\sim(30\text{--}34)\text{Cr}$, $\sim(9\text{--}28)\text{W}$, $(3\text{--}8)\text{Ni}$, $(3\text{--}6)\text{V}$, $\sim(1,5\text{--}2,5)\text{C}$; остальное – кобальт, а основной упрочняющей фазой материала является карбид типа M_6C и M_{23}C_6 . Композиционный материал изготавливают порошковой металлургией. Сплав обладает высокой жаростойкостью, стойкостью к коррозии и хорошими антиабразивными характеристиками. Введение карбида вольфрама (WC) в матричный сплав на основе кобальта (за счет высокотемпературного фазового превращения WC) приводит к образованию армирующей фазы карбида M_6C , которая существенно повышает твердость и износостойкость сплавов на основе кобальта.

В патенте компании Suzhou Xinrui Alloy Tool Co Ltd [29] описан способ получения твердого сплава системы WC-Co (кобальт) по следующей схеме:

- спекание при температуре $\sim(1360\text{--}1400)^\circ\text{C}$ заготовки из твердого сплава, прессованной из шихты после размола в шаровой мельнице;
- охлаждение спеченной заготовки до температуры $\sim(600\text{--}900)^\circ\text{C}$ в течение $\sim(1\text{--}2)$ ч, а затем до температуры $\sim(400\text{--}500)^\circ\text{C}$ в течение $\sim(1\text{--}2)$ ч с последующим охлаждением до комнатной температуры;
- глубокое охлаждение в жидком азоте, температура обработки составляет $\sim(-180\text{--}-190)^\circ\text{C}$;
- отпуск заготовки при температуре $\sim(350\text{--}400)^\circ\text{C}$ для окончательного формирования структуры твердого сплава.

Представленный способ изготовления твердого сплава способствует улучшению коэффициента трения, а также повышает ударопрочность сплава. Кроме того, допустима частичная замена кобальта на никель, что позволяет реализовать характеристики, соответствующие твердым сплавам системы WC-Co-Ni.

Изобретение компании Central South University представлено в работе [30]. Описан способ изготовления твердого сплава системы WC-Fe-Ni методом порошковой металлургии путем измельчения и смешивания 75–92 % (по массе) твердой фазы карбида вольфрама (содержание углерода составляет 6,01–6,11 % (по массе)), 5–14 % (по массе) порошка железа и 3–11 % (по массе) порошка никеля с последующей штамповкой и спеканием заготовки при давлении 4,5–6,0 МПа. Мартенситного фазового превращения достигают путем криогенной обработки материала кольца системы WC-Fe-Ni, при этом выпадает вольфрам, дисперсно распределенный в связующей фазе, что приводит к упрочнению и повышению твердости на 19,5 %, а также к снижению коэффициента трения на 22,4 % и улучшению износостойкости на 55,5 %. Характеристики разработанного материала выше, чем у подшипника качения, изготовленного из твердого сплава марки YGR55 системы WC-25(Co-Ni-Cr). Таким образом, срок службы элемента подшипника увеличивается на 5 % по сравнению с кольцом из твердого сплава YGR55, а стоимость производства снижается более чем на 15 %.

Изобретение компании Luoyang Mingli Science and Technology Development Co Ltd представлено в работе [31]. Описан способ изготовления материала подшипника из твердого сплава системы WC-Fe-Ni-Co (имеющего низкую стоимость, но обладающего высокими эксплуатационными характеристиками) следующего состава, % (по массе): 25WC, 8Fe, 8Ni, 9Co. Пористость полученного образца составляет 0,03 %, а твердость, прочность при изгибе и вязкость разрушения – соответственно 948 МПа, 2809 МПа и $21,7 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$.

В работе [32] представлен твердый сплав с повышенной ударной вязкостью. Твердой фазой сплава является карбид WC, связующей фазой – кобальт с интерметаллидным соединением Ni_3Al (γ' -фаза), объемная доля которой составляет 10–40 %. Способ приготовления твердого сплава включает следующие последовательные этапы: равномерное смешивание 2,07–16,05 % (по массе) порошковой смеси никеля и алюминия (в соответствии со стехиометрическим соотношением Ni_{25}Al) с порошком WC; спекание в графитовой пресс-форме в температурном диапазоне $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере; измельчение и просеивание порошковой смеси (WC и Ni_3Al) для отделения

фракции с размером частиц <120 мкм; восстановление порошка в атмосфере водорода при температуре 400 ± 50 °С в течение 6–12 ч; измельчение в жидкости 83,26–97,62 % (по массе) смешанного порошка, полученного после восстановления, затем добавление остатка порошка кобальта и проведение измельчения в течение 18–36 ч; сушка и формование под давлением измельченного смешанного материала; жидкофазное спекание прессованной заготовки при температуре 1350–1550 °С с получением твердого сплава системы WC–Co–Ni₃Al. За счет равномерного распределения Ni₃Al в связующей фазе, сплав обладает высокой прочностью, хорошей износостойкостью и стойкостью к высокотемпературному окислению и коррозии.

Перспективными для триботехнического применения в тяжело нагруженных узлах трения, работающих в условиях высоких температур с ограниченной подачей смазки, являются МКМ на основе никелевых сплавов с высоким наполнением [33]. В качестве керамического наполнителя применяют бориды, карбиды, карбонитриды, нитриды, оксиды, силициды, интерметаллиды и более сложные соединения, а также их комбинации. Дополнительно в состав могут входить твердые смазки (C, MoS₂, BN и др.) и легкоплавкие металлы (свинец, серебро и др.), выполняющие роль гидродинамических смазок в тонких слоях. В парах трения скольжения, выполненных из высоконаполненных МКМ, удается получить низкие значения коэффициента трения и малую величину износа [34]. Высоконаполненные МКМ триботехнического назначения по своим свойствам не уступают керамическим и имеют перед ними ряд преимуществ. Металлическая связка МКМ обеспечивает их устойчивость к вибрации и ударам.

В работе [35] описаны металлокерамические подшипники скольжения, применяемые в небольших электродвигателях с диаметром вала до 12 мм. Структура материала подшипников пористая, при этом металлокерамика пропитана жидкой смазкой. Преимуществами таких материалов являются точность и легкость монтажа, большой срок службы. Кроме того, они не требуют обслуживания при эксплуатации. В автомобильной промышленности предпочтительнее применение подшипников из металлокерамики на основе стали, чем на основе бронзы. Невысокая стоимость железокерамических подшипников в сочетании с высокой стойкостью к коррозии обеспечивает меньшее окисление смазки. Достоинствами подшипников из металлокерамики на основе бронзы являются большая несущая способность, меньший уровень шума и оптимальный коэффициент трения (см. таблицу).

Классификация металлокерамических материалов [34]

Материал	Обозначение материала*	Состав материала и содержание его компонентов, % (по массе)	Характеристика материала
Спеченный сплав на основе железа	Sint-B 00	Fe	Стандартный материал, отвечающий требованиям для умеренных нагрузок и уровня шума
Спеченная сталь, содержащая медь	Sint-B 10	$<0,3\text{C}$, (1–5)Cu, остальное – Fe	Материал с высокой износостойкостью и более высокой несущей способностью, чем у чистого железа
Спеченная сталь с более высоким содержанием меди	Sint-B 20	20Cu, остальное – Fe	Материал с более низкой стоимостью, чем у спеченной бронзы, имеющий хорошие шумовые характеристики и высокие значения предела работоспособности** материала
Спеченная бронза	Sint-B 50	$<0,2\text{C}$, (9–10)Sn, остальное – Cu	Стандартный материал на основе системы Cu–Sn, имеющий хорошие шумовые характеристики
* Материалы Sint-B имеют пористость 20 %, Sint-A: 25 %, Sint-C: 15 %.			
** Определяется как произведение прилагаемой нагрузки и скорости скольжения.			

Заключения

В работе рассмотрены составы, свойства, способы изготовления и применение МКМ для подшипников скольжения транспортных машин и другой техники. В качестве матричного материала металлокерамических подшипников в основном используют железо, медь, кобальт и никель или сплавы на их основе. Керамический наполнитель выбирают в зависимости от: требующих улучшения прочностных характеристик, повышения износостойкости и несущей способности. Улучшение смазывающих характеристик обеспечивают введением в состав МКМ твердых смазок: графита, нитрида бора или сульфидов (WS_2 , MoS_2 , CuS_2 , FeS , CoS , TiS_2 , SnS), а также полимеров.

Изучены основные направления разрабатываемых износостойких антифрикционных МКМ, способных работать при высоких скоростях, со значительными нагрузками и имеющих низкий коэффициент трения. В научно-технической литературе последних десятилетий преобладают изобретения китайских разработчиков, направленные на решение ряда проблемных вопросов, касающихся повышения однородного распределения пор, улучшения прочности и ударной вязкости за счет добавления керамических частиц (Mo_2C , WC , LaB_6 , GeO_2 и волокон бора) и смазывающих характеристик путем введения твердых смазок (нитрида бора, карбида вольфрама или сульфидов (WS_2 , MoS_2 , CuS_2 и др.)).

Японские компании решают проблему однородного распределения твердых частиц в МКМ для триботехнических узлов двигателя внутреннего сгорания, что обеспечивает равномерное сопротивление износу материала по всему объему.

В настоящее время выпускается большое количество «твердых сплавов», которые находят широкое применение не только в металлообрабатывающей промышленности для изготовления расходных инструментов. Благодаря высоким показателям износостойкости, твердости и ударной прочности, такие материалы используются для изготовления подшипников скольжения в скважинном оборудовании, работающих в условиях высокого абразивного износа и повышенных радиальных и осевых нагрузок.

Перспективными для триботехнического применения в тяжело нагруженных узлах трения, работающих в условиях высоких температур с ограниченной подачей смазки, являются МКМ на основе никелевых сплавов с высоким наполнением керамическими частицами.

Металлокерамические подшипники изготавливают в основном, применяя технологии порошковой металлургии с последующей консолидацией прессованием (холодное прессование с последующим спеканием, а также горячее, плазменное или взрывное прессование).

Список источников

1. Онищенко Г.Г., Каблов Е.Н., Иванов В.В. Научно-технологическое развитие России в контексте достижения национальных целей: проблемы и решения // Инновации. 2020. № 6 (260). С. 3–16.
2. Способ изготовления высокотемпературного композиционного антифрикционного материала: пат. 2695854 Рос. Федерация; заявл. 15.01.18; опубл. 29.07.19.
3. Copper-based alloy sliding-bearing material and preparation method thereof: pat. CN 103602849; filed 10.10.13; publ. 09.03.16.
4. Бурковская Н.П., Севостьянов Н.В., Болсуновская Т.А., Ефимочкин И.Ю. Совершенствование материалов для подшипников скольжения двигателей внутреннего сгорания (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 08.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-78-91.
5. Опоры скольжения. Подвеска и рулевое управление // Автокомпоненты: бизнес, технологии, сервис: мультифункциональный портал ИД «Макс Медиа Групп». URL: <https://a-kt.ru/articles/opory-skolzheniya> (дата обращения: 08.06.2022).

6. Севостьянов Н.В., Розен А.Е., Бузник В.М., Логинов О.Н., Усатый С.Г., Болсуновская Т.А. Медно-фторопластовый токопроводящий композиционный материал, полученный взрывным прессованием // Трение и износ. 2020. Т. 41. № 1. С. 55–62.
7. Адаменко Н.А., Трыков Ю.П., Фетисов А.В. Полимерные и металлополимерные материалы, полученные взрывной обработкой // Перспективные материалы. 2004. № 3. С. 63–68.
8. Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наукова думка, 1980. 404 с.
9. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – материал для экстремальных условий / Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. URL: https://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1487 (дата обращения: 22.07.2022).
10. 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.
11. Мигунов В.П., Чатынян Л.А., Иванов Е.В. и др. Износостойкие и антифрикционные материалы для узлов трения // Авиационная промышленность. 1982. № 8. С. 71–73.
12. Self-lubrication sintered metal powder bearing with high tenacity and preparation method of self-lubrication sintered metal powder bearing: pat. CN 105420604A; filed 05.11.15; publ. 23.03.16.
13. High-strength self-lubricating metal ceramic bearing and preparation method thereof: pat. CN 105369146A; filed 05.11.15; publ. 02.03.16.
14. Metal ceramic bearing with good self-lubrication performance and preparation method of metal ceramic bearing: pat. CN 105369140A; filed 05.11.15; publ. 02.03.16.
15. Self-lubricating metal ceramic bearing with high bending resisting strength and preparing method of self-lubricating metal ceramic bearing: pat. CN 105385967A; filed 05.11.15; publ. 09.03.16.
16. Self-lubricating metal ceramic bearing good in abrasion resistance and preparing method of self-lubricating metal ceramic bearing: pat. CN 105385929A; filed 05.11.15; publ. 09.03.16.
17. Self-lubrication sintered metal powder bearing with good abrasion resistance and preparation method of self-lubrication sintered metal powder bearing: pat. CN 105420602A; filed 05.11.15; publ. 23.03.16.
18. Anti-cracking self-lubricating metal ceramic bearing and preparation method thereof: pat. CN 105369147A; filed 05.11.15; publ. 02.03.16.
19. Alloy powder for forming hard phase and ferriferous mixed powder using the same, and manufacturing method for wear resistant sintered alloy and wear resistant sintered alloy: pat. US 7294167B2; filed 18.11.04; publ. 13.11.07.
20. Wear resistant sintered member: pat. US 7575619B2; filed 24.03.06; publ. 18.08.09.
21. Wear-resistant sintered contact material, wear-resistant sintered composite contact component and method of producing the same: pat. US 7282078B2; filed 09.01.05; publ. 16.10.07.
22. Manufacture of self-lubricative sliding material: pat. JP 532989A; filed 12.01.89; publ. 20.07.90.
23. Particle-dispersed copper alloy and method for producing the same: pat. JP 4314226B2; filed 13.09.05; publ. 12.08.09.
24. Sintered bearing: pat. CN 107252888A; filed 23.07.13; publ. 17.10.17.
25. Патрушев А.Ю., Фарафонов Д.П., Серов М.М. Безвольфрамовые твердые сплавы: методы получения, структура и свойства (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-66-81.
26. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Дворецков Р.М., Батиенков Р.В. Получение мелкозернистых твердых сплавов системы WC–Co (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-92-100.
27. Елагина О.Ю., Буклаков А.Г., Янка Л.Е.В. Разработка нового композиционного материала для зубков вооружения опорно-центрирующих устройств // Трение и износ. 2017. Т. 38. № 2. С. 151–157.
28. Cobalt-based composite material that a kind of wear-resisting rotation axis carbide enhances and preparation method thereof: pat. CN 108149126A; filed 02.12.16; publ. 12.06.18.
29. Method for preparing Ni cementing WC base cemented carbide: pat. CN 101397614B; filed 04.11.08; publ. 15.10.15.

30. Novel WC–Fe–Ni hard alloy roll ring and preparation method thereof: pat. CN 104894452A; filed 03.07.15; publ. 12.09.17.
31. WC–Fe–Ni–Co–Cr cemented carbide roll collar with low cost and high performance: pat. CN 106435322A; filed 02.11.16; publ. 04.09.19.
32. WC–Co hard alloy with binding phase enhanced by Ni₃Al and preparation method thereof: pat. CN 102383021A; filed 21.11.11; publ. 13.02.13.
33. Критский В.Ю., Зубко А.И. Исследование возможности использования керамических авиационных подшипников скольжения нового поколения в конструкциях опор роторов газотурбинных двигателей // Двигатель. 2013. № 3. С. 24–26.
34. Балинова Ю.А., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Бабашов В.Г., Чайникова А.С., Курбаткина Е.И., Большакова А.Н. Высокотемпературные теплозащитные, керамические и металлокерамические композиционные материалы для авиационной техники нового поколения // Вестник Концерна ВКО «Алмаз-Антей». 2020. № 2 (33). С. 83–92. DOI: 10.38013/2542-0542-2020-2-83-92.
35. Подшипники скольжения // Автомобильный справочник. URL: https://press.ocenin.ru/podshipniki-skolzheniya/#Metallkeram_podsip (дата обращения: 08.06.2022).

References

1. Onishchenko G.G., Kablov E.N., Ivanov V.V. Scientific and technological development of Russia in the context of achieving national goals: problems and solutions. *Innovations*, 2020, no. 6 (260), pp. 3–16.
2. *Method for manufacturing high-temperature composite antifriction material*: pat. 2695854 Rus. Federation; filed 15.01.18; publ. 29.07.19.
3. *Copper-based alloy sliding-bearing material and preparation method thereof*: pat. CN 103602849; filed 10.10.13; publ. 09.03.16.
4. Burkovskaya N.P., Sevostyanov N.V., Bolsunovskaya T.A., Efimochkin I.Yu. Improvement of materials for sliding bearings of internal combustion engines (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 08, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-78-91.
5. Sliding supports. Suspension and steering. *Autocomponents: business, technology, service*: multifunctional portal of the Max Media Group publishing house. Available at: <https://a-kt.ru/articles/opory-skolzheniya> (accessed: June 08, 2022).
6. Sevostyanov N.V., Rozen A.E., Buznik V.M., Loginov O.N., Usatii S.G., Bolsunovskaya T.A. Copper-fluoroplastic conductive composite material obtained by explosive pressing. *Trenie i iznos*, 2020, vol. 41, no. 1, pp. 55–62.
7. Adamenko N.A., Trykov Yu.P., Fetisov A.V. Polymer and metal-polymer materials obtained by explosive processing. *Perspektivnye materialy*, 2004, no. 3, pp. 63–68.
8. Fedorchenko I.M., Pugina L.I. *Composite sintered antifriction materials*. Kyiv: Naukova Dumka, 1980, 404 p.
9. *Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) – a material for extreme conditions*. Available at: https://www.catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1487 (дата обращения: 22.07.2022).
10. 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.
11. Migunov V.P., Chatynyan L.A., Ivanov E.V. et al. Wear-resistant and antifriction materials for friction units. *Aviation industry*, 1982, no. 8, pp. 71–73.
12. *Self-lubrication sintered metal powder bearing with high tenacity and preparation method of self-lubrication sintered metal powder bearing*: pat. CN 105420604A; filed 05.11.15; publ. 23.03.16.
13. *High-strength self-lubricating metal ceramic bearing and preparation method thereof*: pat. CN 105369146A; filed 05.11.15; publ. 02.03.16.
14. *Metal ceramic bearing with good self-lubrication performance and preparation method of metal ceramic bearing*: pat. CN 105369140A; filed 05.11.15; publ. 02.03.16.
15. *Self-lubricating metal ceramic bearing with high bending resisting strength and preparing method of self-lubricating metal ceramic bearing*: pat. CN 105385967A; filed 05.11.15; publ. 09.03.16.
16. *Self-lubricating metal ceramic bearing good in abrasion resistance and preparing method of self-lubricating metal ceramic bearing*: pat. CN 105385929A; filed 05.11.15; publ. 09.03.16.

17. *Self-lubrication sintered metal powder bearing with good abrasion resistance and preparation method of self-lubrication sintered metal powder bearing*: pat. CN 105420602A; filed 05.11.15; publ. 23.03.16.
18. *Anti-cracking self-lubricating metal ceramic bearing and preparation method thereof*: pat. CN 105369147A; filed 05.11.15; publ. 02.03.16.
19. *Alloy powder for forming hard phase and ferriferous mixed powder using the same, and manufacturing method for wear resistant sintered alloy and wear resistant sintered alloy*: pat. US 7294167B2; filed 18.11.04; publ. 13.11.07.
20. *Wear resistant sintered member*: pat. US 7575619B2; filed 24.03.06; publ. 18.08.09.
21. *Wear-resistant sintered contact material, wear-resistant sintered composite contact component and method of producing the same*: pat. US 7282078B2; filed 09.01.05; publ. 16.10.07.
22. *Manufacture of self-lubricative sliding material*: pat. JP 532989A; filed 12.01.89; publ. 20.07.90.
23. *Particle-dispersed copper alloy and method for producing the same*: pat. JP 4314226B2; filed 13.09.05; publ. 12.08.09.
24. *Sintered bearing*: pat. CN 107252888A; filed 23.07.13; publ. 17.10.17.
25. Patrushev A.Yu., Farafonov D.P., Serov M.M. Tungsten-free hard alloys: manufacturing methods, structure and properties (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 08, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-66-81.
26. Trofimenko N.I., Efimochkin I.Yu., Dvoretzky R.M., Batienkov R.V. Obtaining fine-grained cemented carbide alloys of the WC–Co system (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 1 (85), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 08, 2022). DOI: 10.18577 / 2307-6046-2020-0-1-92-100.
27. Elagina O.Yu., Buklakov A.G., Yanka L.E.V. Development of a new composite material for the teeth of the armament of support-centering devices. *Treniye i iznos*, 2017, vol. 38, no. 2, pp. 151–157.
28. *Cobalt-based composite material that a kind of wear-resisting rotation axis carbide enhances and preparation method thereof*: pat. CN 108149126A; filed 02.12.16; publ. 12.06.18.
29. *Method for preparing Ni cementing WC base cemented carbide*: pat. CN 101397614B; filed 04.11.08; publ. 15.10.15.
30. *Novel WC–Fe–Ni hard alloy roll ring and preparation method thereof*: pat. CN 104894452A; filed 03.07.15; publ. 12.09.17.
31. *WC–Fe–Ni–Co–Cr cemented carbide roll collar with low cost and high performance*: pat. CN 106435322A; filed 02.11.16; publ. 04.09.19.
32. *WC–Co hard alloy with binding phase enhanced by Ni₃Al and preparation method thereof*: pat. CN 102383021A; filed 21.11.11; publ. 13.02.13.
33. Kritsky V.Yu., Zubko A.I. Investigation of the possibility of using ceramic aircraft bearings of a new generation in the structures of rotor bearings for gas turbine engines. *Dvigatel*, 2013, no. 3, pp. 24–26.
34. Balinova Yu.A., Grashchenkov D.V., Shavnev A.A., Babashov V.G., Chainikova A.S., Kurbatkina E.I., Bolshakova A.N. High-temperature heat-shielding, ceramic and metal-ceramic composite materials for a new generation of aircraft. *Vestnik Kontserna VKO «Almaz-Antey»*, 2020, no. 2 (33), pp. 83–92. DOI: 10.38013/2542-0542-2020-2-83-92.
35. Plain bearings. *Automobile directory*. Available at: https://press.ocenin.ru/podshipniki-skolzheniya/#Metallkeram_podsip (accessed: June 08, 2022).

Информация об авторах

Бурковская Наталья Петровна, научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Севостьянов Николай Владимирович, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Natalya P. Burkovskaya, Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikolai V. Sevostyanov, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 17.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.10.2022.

The article was submitted 17.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 24.10.2022.

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106

**ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЕ УГЛЕПЛАСТИКИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ
ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ (обзор)**И.Н. Гуляев¹, К.А. Павловский¹

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

Аннотация. Представлен обзор разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ углепластиков на основе высокомодульных углеродных волоконных и тканых армирующих наполнителей. Показано отличие высокомодульных армирующих наполнителей от высокопрочных. Приведены основные отечественные и зарубежные марки волокон, а также информация по упруго-прочностным характеристикам разработанных высокомодульных углепластиков, в том числе при различных температурах. Проведено сравнение отечественных углепластиков с зарубежными материалами аналогичных состава и структуры.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал (ПКМ), высокомодульный углепластик, углеродное волокно, графитизированное волокно, конструкционные свойства ПКМ, авиационные материалы

Для цитирования: Гуляев И.Н., Павловский К.А. Высокомодульные углепластики для изделий гражданской авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106.

Scientific article

**HIGH MODULUS CARBON PLASTICS
FOR CIVIL AVIATION EQUIPMENT (review)**I.N. Gulyaev¹, K.A. Pavlovskiy¹

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 review of carbon fiber reinforced plastics based on high-modulus carbon fiber and woven reinforcing fillers developed at the National Research Center «Kurchatov Institute» – VIAM is presented. The difference between high-modulus reinforcing fillers and high-strength fillers is shown. The main domestic and foreign fiber brands are presented, as well as information on the elastic-strength characteristics of the developed high-modulus carbon fiber plastics, including at various temperatures. The comparison of domestic carbon fiber plastics with foreign materials of similar composition and structure is carried out.

Keywords: polymer composite material (PCM), high-modulus carbon fiber, carbon fiber, graphitized fiber, structural properties of PCM, aviation materials

For citation: Gulyaev I.N., Pavlovskiy K.A. High modulus carbon plastics for civil aviation equipment (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-95-106.

Введение

Количество внедряемых полимерных композиционных материалов (ПКМ) при производстве изделий, в том числе и в российской промышленности, постоянно

увеличивается. Наиболее быстрорастущим сегментом являются ПКМ на основе углеродных волокнистых наполнителей, используемых в качестве армирующих элементов. Широко применяются углепластики при изготовлении различных деталей и агрегатов авиационной техники и космических аппаратов, силовых элементов крыла, планера, малой механизации, мотогондолы, авиационных двигателей и т. п. При этом требования к прочности и модулю упругости применяемых материалов постоянно повышаются [1, 2].

Необходимость разработки углепластиков с улучшенными характеристиками жесткости и температурной размерной стабильности при сохранении высоких показателей прочности диктуется потребностями таких объектов новой техники, которые по условиям эксплуатации должны сохранить стабильность геометрических размеров при больших знакопеременных силовых и температурных нагрузках. Применение данных материалов в объектах авиационной техники нового поколения позволяет достичь аэродинамической жесткости элементов планера, особенно при малой строительной высоте конструктивных элементов [3, 4].

Отличительная особенность высокомодульных углепластиков – повышенная степень анизотропии упругих и прочностных характеристик. Наиболее высоких значений прочности и жесткости достигают в композициях с однонаправленным расположением непрерывных волокон в направлении укладки при нагружении, а наименьших – при нагружении в ортогональном направлении [5].

Углеродные волокна обладают следующими уникальными свойствами, которые обеспечивают их незаменимость при разработке современных ПКМ и конструкций на их основе:

- высокие удельные характеристики прочности и модуля упругости при растяжении;
- высокая термостойкость в инертных средах или в вакууме при температуре до 3000 °С, а на воздухе до 550 °С;
- удельное электрическое сопротивление от $0,02 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^9$ Ом·м;
- большая активная поверхность (до 2500 м²/г) и сорбционная способность;
- высокая атмосферо- и химическая стойкость к концентрированным кислотам, щелочам и растворителям, устойчивость к действию света и проникающей радиации;
- биостойкость и биоинертность, жаростойкость и трудногорючесть.

Наиболее широкое распространение в качестве волокон для изготовления конструкционных углепластиков получили углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН-волокно). Процесс производства углеродных волокнистых наполнителей включает следующие стадии: окисление (200–325 °С) с вытягиванием, карбонизация (1000–1500 °С) и графитация (2500–2800 °С). В зависимости от того, при какой температуре завершен производственный цикл, получают волокна с высокой прочностью (карбонизованное волокно) или высоким модулем упругости (графитированное волокно) [5–8].

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Высокомодульные углеродные волокна

В Российской Федерации производством высокомодульных углеродных волокон на основе ПАН-волокна занимается ООО «Аргон» (г. Балаково), а на основе вискозного волокна – ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (г. Челябинск). В настоящее время еще одним производителем высокомодульных волокон является компания ЮМАТЕКС.

Освоен следующий ассортимент углеродных волокнистых наполнителей: углеродные волокна (нити, жгуты) для армирования углеродных композитов (УКН-П, УКН-М, Грапан, КАЖ, ГЖ) и углеродные ленты для армирования углепластиков (ЛУ-П, ЭЛУР, ЛЖУ-М, ЛЖУ-П).

В табл. 1 приведены основные типы, марки и характеристики углеродных волокон, применяемых для армирования конструкционных материалов.

Таблица 1

Основные типы, марки и свойства углеродных армирующих наполнителей, производимых в Российской Федерации

Тип наполнителя	Марка наполнителя	Прочность волокна, МПа	Модуль упругости волокна, ГПа
Высокопрочный (жгутовый, карбонизованный)	УКН-М, УКН-П	3500	210–270
Среднепрочный (ленточный, карбонизованный)	ЭЛУР, ЛУ-П	3000	250
Среднемодульный (ленточный, графитированный)	ЛУ-24П, ЛЖУ-35	2800	320
Высокомодульный (ленточный, жгутовый, графитированный)	Кулон, ГЖ, УМТ	2500	400–450

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что по мере увеличения степени графитации волокна прочность углеродных волокон снижается, а модуль упругости возрастает.

В табл. 2 приведены свойства высокомодульных жгутовых наполнителей, разработанных и производимых в Российской Федерации [6–10].

Таблица 2

Свойства высокомодульных жгутовых наполнителей отечественных производителей

Марка жгута	Модуль упругости волокна, ГПа	Прочность волокна, МПа	Число филаментов (К-кило)	Линейная плотность, текс	Плотность, г/см ³
ГЖ-20	380	2500	10К 12К	500 600	1,87
ГЖ-25	450	2400	6К 12К	370 570	1,93
ЖГВ-430	430	4000	12К	445	1,84
ВМН-4МТИ	450	2440	12К	720	1,76
ВМУ	450	50 Н	10К	350	1,85
			12К	530	1,90
УМТ 400	400	4200	12К	710	1,82
УМТ 430	430	4000	12К	700	1,84
УМТ 530	530	3800	12К	680	1,93

Разработанные в России высокомодульные углепластики на основе отечественных углеродных наполнителей марок ГЖ-20, Кулон, ЛУ-24П не применяются, так как прекращен выпуск соответствующих исходных компонентов.

В настоящее время российская промышленность осваивает выпуск новых перспективных волокон марки УМТ, которые позволяют разрабатывать размеростабильные материалы и авиационные конструкции.

Импортные высокомодульные углеродные наполнители имеют ограничения на поставку в Российскую Федерацию.

Основными производителями высокомодульных волокон за рубежом являются компании Toray (США), Teijin и Mitsubishi chemical (Япония). Свойства ряда таких волокон представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства высокомодульных жгутовых наполнителей зарубежных производителей

Марка жгута	Модуль упругости волокна, ГПа	Прочность волокна, МПа	Число филаментов (К-кило)	Линейная плотность, текс	Плотность, г/см ³
Волокна Torex TM компании Toray (США)					
M35J	343	4700	6K 12K	225 450	1,75
M46J	436	4210	6K 12K	223 445	1,84
M55J	540	4020	6K	218	1,91
M60J	588	3820	3K 6K	100 200	1,94
Волокна Tenax TM компании Teijin (Япония)					
HMA35	355	3300	12K	760	1,78
UMS40	390	4700	12K 24K	390 800	1,79
UMS45	425	4600	12K	385	1,83
UMS55	550	4000	12K	360	1,91
Волокна Ryofil TM компании Mitsubishi chemical (Япония)					
MS40	345	4610	12K	600	1,77
HR40	390	4410	12K	600	1,82
HS40	450	4410	12K	430	1,85

Высокомодульные волокна представлены в широком ассортименте, что позволяет использовать их для производства большого количества изделий как в России, так и за рубежом. Материалы обладают повышенной стойкостью к воздействию химических агрессивных жидкостей и газов, что открывает возможность их применения в химическом машиностроении, в том числе для производства реакторов, трубопроводов, центрифуг, лопастей насосов и других конструктивных элементов. Высокая износостойкость позволяет использовать данные волокна для изготовления деталей ткацкого оборудования (ремизных рам, рапир, спиц), что снижает стоимость эксплуатации изделий благодаря увеличению срока их службы. Повышенная электропроводность способствует применению высокомодульных углеродных волокон в качестве нагревательных элементов, а низкие значения коэффициента линейного теплового расширения (ГОСТ Р 57708–2017) дают ощутимые преимущества при производстве изделий криогенной техники. Кроме того, углепластики находят применение в электротехнике, судостроении, железнодорожном транспорте, нефтяной и газодобывающих отраслях российской промышленности, при разработке и изготовлении спортивного инвентаря [11–13].

Высокомодульные углепластики

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ имеется опыт разработки углеродных композиционных материалов на основе армирующих высокомодульных углеродных волокон, таких как материалы марок КМУ-7л, КМУ-4ВМ, ВКУ-14, ВСТ-1208/ГЖ-25, ВКУ-37 и ВКУ-38 [14–27].

Углепластик марки КМУ-7л разработан для изготовления деталей конструкционного назначения с повышенными требованиями по жесткости (тонкие оболочковые конструкции, пластины и стержни). Данный материал выполнен на основе связующего ВС-2526к и углеродной ленты конструкционного назначения ЛУ-24П. Его основные свойства представлены в табл. 4.

Таблица 4

Упруго-прочностные свойства углепластика марки КМУ-7л

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств углепластика в направлении армирования [0°]
Модуль упругости, ГПа: при растяжении при сжатии при изгибе	20	215
	150	195
	170	160
	20	170
	150	155
	170	–
	20	213
	150	185
	170	174
Предел прочности, МПа: при растяжении при сжатии при изгибе при межслойном сдвиге	20	970
	150	850
	170	720
	20	750
	150	650
	170	340
	20	1360
	150	1340
	170	1160
	20	62
	150	41
	170	41
Ударная вязкость, кДж/м ²	20	35
	150	30
	170	23

Разработанный на рабочую температуру 150 °С композиционный материал КМУ-7л сохраняет свои основные упруго-прочностные характеристики при рабочей температуре: модуль упругости при растяжении находится на уровне 90 %, при этом уровень сохранения прочности при растяжении и сжатии составляет соответственно 87 и 86 %, а прочности при межслойном сдвиге: 66 %.

В табл. 5 приведены сравнительные свойства углепластиков на основе эпоксидной матрицы ВС-2526к и различных армирующих наполнителей из высокомодульных волокон.

Таблица 5

Сравнение свойств высокомодульных углепластиков с различными армирующими наполнителями

Свойства	Значения свойств углепластиков		
	КМУ-7л	КМУ-7тВМ	КМУ-7к
Армирующий наполнитель	ЛУ-24П	УОЛ-600-10к	Кулон
Толщина монослоя, мм	0,10	0,23	0,10
Модуль упругости при растяжении, ГПа	215	210	320
Предел прочности, МПа: при растяжении при сжатии	970	1200	800
	750	800	900

Разработанный позднее углеродный композит марки КМУ-4ВМ, представляющий собой слоистый материал на основе растворного эпоксидного связующего ЭНФБ-2М, армированного тканой однонаправленной лентой УОЛ-300-0,23/190-ЭД (сформированной по основе графитированного жгута ГЖ-20/500), рекомендован для изготовления изделий, работающих при температурах от -60 до $+150$ °С, в том числе при $+150$ °С в течение 100 ч. Данный углепластик предназначен для применения в элементах жесткости, стенках оболочек и подкрепляющем силовом наборе. Основные свойства материала марки КМУ-4ВМ представлены в табл. 6.

Таблица 6

Упруго-прочностные свойства углепластика марки КМУ-4ВМ

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств углепластика в направлении армирования [0°]
Модуль упругости при растяжении, ГПа	20	224
	120	210
Предел прочности, МПа: при растяжении	20	1270
	120	1280
	150	1200
при сжатии	20	439
	120	313
	150	228
при межслойном сдвиге	20	27
	120	20
	150	16

Разработанный на рабочую температуру 120 °С композиционный материал КМУ-4ВМ сохраняет свои основные упруго-прочностные характеристики при рабочей температуре: модуль упругости при растяжении находится на уровне >95 %, при этом уровень сохранения прочности при растяжении и сжатии составляет соответственно 100 и 70 %, а прочности при межслойном сдвиге: 75 %.

Углепластики на основе расплавного полициануратного связующего ВСТ-1208 и углеродных высокомодульных жгутовых наполнителей ГЖ-25 (ВСТ-1208/ГЖ-25) и ЖГВ-430-12К (ВКУ-37) предназначены для применения в размеростабильных рамных конструкциях, работающих при температуре до 170 °С. Основные свойства углепластика на основе препрега ВСТ-1208/ГЖ-25 представлены в табл. 7.

Таблица 7

Упруго-прочностные свойства углепластика на основе препрега ВСТ-1208/ГЖ-25

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств углепластика в направлении армирования [0°]
Плотность, г/см ³	—	1,52–1,56
Модуль упругости при растяжении, ГПа	20	235
	120	230
	170	230
Предел прочности, МПа: при растяжении	20	1570
	120	1460
	170	1210
при сжатии	20	960
	170	770
при изгибе	20	1520
при межслойном сдвиге	20	29

Исследование образцов из углепластика на основе препрега ВСТ-1208/ГЖ-25 после длительной экспозиции (60 сут) при температуре 60 °С и относительной влажности 85 % показало, что среднее значение влагопоглощения (1,03 %) сравнимо с влагопоглощением типовых углепластиков на основе эпоксидной матрицы (до 1,2 %).

Разработанный на рабочую температуру 170 °С композиционный материал ВКУ-37 сохраняет свои основные упруго-прочностные характеристики при рабочей температуре: модуль упругости при растяжении находится на уровне 95 %, при этом уровень сохранения прочности при растяжении и сжатии составляет не менее 85 %, а прочности при межслойном сдвиге: 70 %. Основные свойства данного материала представлены в табл. 8.

Таблица 8

Упруго-прочностные свойства углепластика ВКУ-37

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств углепластика в направлении армирования [0°]	
		однаправленный [0°] _л	квазиизотропный [0°/90°/±45°] _л
Предел прочности, МПа: при растяжении	20	2020	525
	170	1784	510
при сжатии	20	1030	390
	170	890	375
при межслойном сдвиге	20	69	—
	170	47	—
Модуль упругости, ГПа: при растяжении	20	235	80
	170	225	80
при сжатии	20	210	—

В табл. 9 представлено сравнение основных свойств углепластиков ВКУ-37 и КМУ-4ВМ с зарубежным аналогом на основе эпоксидной матрицы.

Таблица 9

Сравнение свойств высокомодульных углепластиков на основе эпоксидной матрицы

Свойства	Значения свойств углепластиков		
	ВКУ-37	КМУ-4ВМ	HexPly 954-3/M46J
Предел прочности при растяжении, МПа	2020	1273	2205
Модуль упругости при растяжении, ГПа	235	224	245
Максимальная рабочая температура, °С	170 (в течение 1000 ч)	150 (в течение 100 ч)	120 (данных нет)

Наиболее высокотемпературными высокомодульными углепластиковыми материалами, разработанными на рабочие температуры не менее 350–400 °С, являются материалы на основе лестничных полимеров, такие как ВКУ-14 и ВКУ-38, имеющие в своем составе связующее на основе тетрафталонитрильного мономера и катализатора.

Наиболее высокую эксплуатационную стойкость при температурах до 400 °С показал материал ВКУ-14 на основе связующего ИП-5. При изготовлении углепластика применяется метод нанесения порошка связующего на армирующие волокна электростатическим осаждением в камере псевдоожижения.

Основное назначение материала – изготовление термонагруженных деталей конструкционного назначения, в том числе широкохордных рабочих, статорных лопаток и других конструктивных элементов газотурбинного двигателя. Результаты исследования углепластика ВКУ-14 также показывают, что он обладает температурной стойкостью, в том числе при 370 °С в течение 500 ч и при 400 °С в течение 50 ч [22–26]. Основные свойства данного материала представлены в табл. 10.

Таблица 10

Упруго-прочностные свойства углепластика марки ВКУ-14

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств углепластика в направлении армирования [0°]
Модуль упругости при растяжении, ГПа	20	210
	300	160
	400	140
Предел прочности, МПа: при растяжении при сжатии при изгибе при межслойном сдвиге	20	1100
	300	1000
	400	990
	20	540
	300	450
	400	420
	20	1010
	300	670
	400	600
	20	17
	300	17
	400	17
Ударная вязкость, кДж/м ²	20	68

Разработанный на рабочую температуру до 400 °С композиционный материал ВКУ-14 сохраняет свои основные упруго-прочностные характеристики при рабочей температуре: модуль упругости при растяжении находится на уровне 65–70 %, при этом уровень сохранения прочности при растяжении и сжатии составляет соответственно 90 и 75 %, а прочности при межслойном сдвиге: 100 %.

На основе порошкообразного связующего ВСН-31 и углеродного однонаправленного тканого наполнителя УТОВ-300-200 из жгута ЖГВ-430-12К разработан углепластик ВКУ-38, который изготавливают по препреговой технологии методом нанесения порошка связующего с последующим его оплавлением. Основные свойства данного материала представлены в табл. 11.

Таблица 11

Упруго-прочностные свойства углепластика ВКУ-38

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств углепластика в направлении армирования [0°]	
		однаправленный [0°] _n	квазиизотропный [0°/90°/±45°] _n
Предел прочности, МПа: при растяжении	20	1170	350
	300	1170	350
	400	820	280
при сжатии	20	500	234
	300	420	182
	400	360	163
при изгибе	20	940	—
	300	650	—
	400	560	—
при межслойном сдвиге	20	48	—
	300	34	—
	400	31	—
Модуль упругости, ГПа: при растяжении	20	265	91
	300	250	80
	400	175	78
при сжатии при изгибе	20	201	70
	20	185	—
	300	185	—
	400	170	—
Удельная ударная вязкость при изгибе, кДж/м ²	20	83	68

Разработанный на рабочую температуру до 350 °С композиционный материал ВКУ-38 при однонаправленной укладке сохраняет свои основные упруго-прочностные характеристики при рабочей температуре: модуль упругости при растяжении находится на уровне 65 %, при этом уровень сохранения прочности при растяжении и сжатии составляет соответственно 70 и 72 %, а прочности при межслойном сдвиге: 65 %.

В табл. 12 приведено сравнение свойств высокотемпературных углепластиков ВКУ-38 и ВКУ-14 с зарубежным аналогом на основе фталонитрильного связующего.

Таблица 12

**Сравнение свойств высокомодульных углепластиков
на основе высокотемпературных связующих**

Свойства	Значения свойств углепластика		
	ВКУ-38	ВКУ-14	Phthalonitrile/IM7 (12k)
Предел прочности, МПа:			
при растяжении	1170	1100	2000
при межслойном сдвиге	45	20	85
Модуль упругости при растяжении, ГПа	255	210	183
Рабочая температура, °С	До 400	400	350

Заключение

Разработанные высокомодульные углепластики на основе российских углеродных волокнистых однонаправленных и тканых наполнителей предназначены для применения в высоко- и средненагруженных авиационных конструкциях (таких как крыло, центроплан), элементах механизации крыла, корпусных деталях двигателя, антеннах и каркасах спутников, размеростабильных конструкциях, работающих при повышенных температурах, и используются при создании различных конструкций современной и перспективной авиационной и космической техники, отвечающих повышенным требованиям к жесткости, а также в энергетике, машино- и судостроении, атомной промышленности.

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. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
3. Каблов Е.Н. Для освоения космоса нужны новые материалы // Научная Россия. URL: <https://scientificrussia.ru/interviews/akademik-e-n-kablov-dlya-osvoeniya-kosmosa-nuzhny-novye-materialy> (дата обращения: 10.06.2022).
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / под ред. А.А. Берлина. 3-е изд., испр. и доп. СПб.: Профессия, 2011. 556 с.
6. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-woks.ru> (дата обращения: 16.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
7. Сидорина А.И., Гуняева А.Г. Рынок углеродных волокон // Химические волокна. 2016. № 4. С. 48–53.

8. Старцев О.В., Христофоров Д.А., Колюшниченко А.Б., Физулов Б.Г., Румянцев А.Ф., Гуняев Г.М., Раскутин А.Е. Размеростабильность высокомодульных углеродных волокон и углепластиков на их основе // Тез. докл. межотрасл. науч.-практ. конф. «Проблемы создания новых материалов для авиакосмической отрасли в XXI веке». М.: ВИАМ, 2002. С. 87.
9. Углеволокно: высокотехнологичное углеродное волокно на основе ПАН-прекурсора // Юматекс: офиц. сайт. URL: <https://umatex.com/production/fiber/> (дата обращения: 20.07.2022).
10. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ. Т. 7: Полимерные композиционные материалы. 2010. 210 с.
11. TenaxTM Filament Yarn // Teijin Carbon: офиц. сайт. URL: <https://www.teijincarbon.com/products/tenaxr-carbon-fiber/tenaxr-filament-yarn> (дата обращения: 03.02.2023).
12. Валуева М.И., Евдокимов А.А., Начаркина А.В., Губин А.М. Полимерные композиционные материалы и технологии в автомобилестроении (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 1 (107). Ст. 06. URL: <http://www.viam-woks.ru> (дата обращения: 15.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-53-65.
13. Мишкин С.И. Применение углепластиков в конструкциях беспилотных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 5 (111). Ст. 08. URL: <http://www.viam-woks.ru> (дата обращения: 15.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-87-95.
14. 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.
15. Раскутин А.Е. Полимерные композиционные материалы нового поколения для авиационной и космической техники // Сб. докл. конф. «Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники». М.: ВИАМ, 2015. URL: <https://conf.viam.ru/conf/172/proceedings> (дата обращения: 25.05.2022).
16. Раскутин А.Е. Конструкционные углепластики на основе новых связующих расплавного типа и тканей Porcher // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 5. Ст. 01. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 04.06.2022).
17. Мишуров К.С., Мишкин С.И., Гуняева А.Г. Полимерные композиционные материалы для перспективных авиационных двигателей // Материалы II Всерос. науч.-техн. конф. «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». М.: ВИАМ, 2017. С. 131–145.
18. 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.
19. Гуняева А.Г. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области полимерных композиционных материалов для авиационной и других отраслей промышленности // Тр. IV междисциплинарного научн. форума с междунар. участием «Новые материалы и перспективные технологии»: в 3 т. М.: Буки Веди, 2018. Т. 3. С. 71–72.
20. Валуева М.И., Зеленина И.В., Мишуров К.С., Гуляев И.Н. Обзор публикаций по разработкам лопаток из полимерных композиционных материалов для вентилятора авиационного двигателя // Вестник машиностроения. 2019. № 2. С. 34–41.
21. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
22. Гуняева А.Г., Раскутин А.Е., Гуляев И.Н., Сидорина А.И., Мишкин С.И. Полимерные композиционные материалы нового поколения для авиационной, электротехнической и строительной промышленности // Сб. докл. II Междунар. науч.-техн. конф. «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». М.: ВИАМ, 2017. URL: <http://conf.viam.ru/conf/254/proceedings> (дата обращения: 25.05.2022).

23. High temperature plastics market by type (polysulfones, polyimides, polyphenylene sulfide, fluoropolymers, and others), by end-use industries (electrical & electronic, transportation, industrial, medical, and others) – Global trends & forecast to 2019 // Markets and MarketsTM: офиц. сайт. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/high-temperature-plastics-market-1192.html> (дата обращения: 17.11.2021).
24. Шимкин А.А., Пономаренко С.А., Мухаметов Р.Р. Исследование процесса отверждения дифталонитрильного связующего // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 2. С. 256–264.
25. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // Труды ВИАМ. 2016. № 2 (38). Ст. 08. URL: <http://www.viam-woks.ru> (дата обращения: 15.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.
26. Раскутин А.Е. Термостойкие углепластики для конструкций авиационной техники, эксплуатирующихся при температурах до 400 °С: дис. ... канд. техн. наук. М., 2007. 166 с.
27. Валедин Е.О., Зеленина И.В., Мараховский П.С., Гуляев А.И., Бухаров С.В. Исследование влияния тепловлажностного воздействия на фталонитрильную матрицу // Материаловедение. 2015. № 9. С. 15–19.

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. 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. New materials are needed for space exploration. *Nauchnaya Rossiya*. Available at: <https://scientificrussia.ru/interviews/akademik-e-n-kablov-dlya-osvoeniya-kosmosa-nuzhny-novye-materialy> (accessed: June 10, 2022).
4. 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.
5. Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. et al. *Polymer composite materials: structure, properties, technology*: textbook. Ed. A.A. Berlin. 3rd ed., rev. and add. St. Petersburg: Profession, 2011, 556 p.
6. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
7. Sidorina A.I., Gunyaeva A.G. Carbon fiber market. *Khimicheskie volokna*, 2016, no. 4, pp. 48–53.
8. Startsev O.V., Khristoforov D.A., Kolyushnichenko A.B., Fizulov B.G., Rumyantsev A.F., Gunyaev G.M., Raskutin A.E. Dimensional stability of high-modulus carbon fibers and carbon plastics based on them. *Reports of intersectoral scientific-practical. conf. "Problems of creating new materials for the aerospace industry in the XXI century"*. Moscow: VIAM, 2002, p. 87.
9. *Carbon fiber: high-tech carbon fiber based on PAN precursor*. Available at: <https://umatex.com/production/fiber/> (accessed: July 20, 2022).
10. *Aviation materials: a reference book in 13 vols*. Ed. E.N. Kablov. 7th ed., rev. and add. Moscow: VIAM, vol. 7: Polymer composite materials, 2010, 210 p.
11. TenaxTM Filament Yarn. Available at: <https://www.teijinacarbon.com/products/tenaxr-carbon-fiber/tenaxr-filament-yarn> (accessed: February 03, 2023).
12. Valueva M.I., Evdokimov A.A., Nacharkina A.V., Gubin A.M. Polymer composite materials and technologies in the automotive industry (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 1 (107), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-1-53-65.
13. Mishkin S.I. Application of carbon fiber plastics in constructions of pilotless devices (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 5 (111), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-5-87-95.
14. 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.

15. Raskutin A.E. Polymer composite materials of a new generation for aviation and space technology. *Report conf. "Modern achievements in the field of creating promising non-metallic composite materials and coatings for aviation and space technology"*. Moscow: VIAM, 2015. Available at: <https://conf.viam.ru/conf/172/proceedings> (accessed: May 25, 2022).
16. Raskutin A.E. Structural carbon plastics based on new melt-type binders and Porcher fabrics. *Novosti materialovedeniya. Nauka i tekhnika*, 2013, no. 5. URL: <http://materialsnews.ru> (date of access: 04.06.2022).
17. Mishurov K.S., Mishkin S.I., Gunyaeva A.G. Polymer composite materials for advanced aircraft engines. *Materials of II All-Rus. sci.-tech. conf. "Polymer composite materials and production technologies of a new generation"*. Moscow: VIAM, 2017, pp. 131–145.
18. 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.
19. Gunyaeva A.G. Developments of FSUE "VIAM" in the field of polymer composite materials for aviation and other industries. Reports of IV Interdisciplinary scientific forum with International participation "New materials and promising technologies": in 3 vols. Moscow: Buki Vedi, 2018, vol. 3, pp. 71–72.
20. Valueva M.I., Zelenina I.V., Mishurov K.S., Gulyaev I.N. Review of publications on the development of blades made of polymer composite materials for an aircraft engine fan. *Vestnik mashinostroeniya*, 2019, no. 2, pp. 34–41.
21. Raskutin A.E. Russian polymer composite materials of new generation, their exploitation and implementation in advanced developed constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
22. Gunyaeva A.G., Raskutin A.E., Gulyaev I.N., Sidorina A.I., Mishkin S.I. Polymer composite materials of a new generation for the aviation, electrical and construction industry. *Reports of II Intern. sci.-tech. conf. "New materials and technologies for deep processing of raw materials – the basis for the innovative development of the Russian economy"*. Moscow: VIAM, 2017. Available at: <http://conf.viam.ru/conf/254/proceedings> (accessed: May 25, 2022).
23. *High temperature plastics market by type (polysulfones, polyimides, polyphenylene sulfide, fluoropolymers, and others), by end-use industries (electrical & electronic, transportation, industrial, medical, and others) – Global trends & forecast to 2019*. Available at: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/high-temperature-plastics-market-1192.html> (accessed: November 17, 2021).
24. Shimkin A.A., Ponomarenko S.A., Mukhametov R.R. Study of the curing process of a diphthalonitrile binder. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2016, vol. 89, no. 2, pp. 256–264.
25. Zelenina I.V., Gulyayev I.N., Kuchеровskiy A.I., Mukhametov R.R. Heat-resistant CFRP for the impulse wheel of the centrifugal compressor. *Trudy VIAM*, 2016, no. 2 (38), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.
26. Raskutin A.E. *Heat-resistant carbon plastics for aircraft structures operating at temperatures up to 400 °C*: Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2007, 166 p.
27. Valevin E.O., Zelenina I.V., Marakhovsky P.S., Gulyaev A.I., Bukharov S.V. Investigation of the effect of heat and moisture exposure on the phthalonitrile matrix. *Materialovedenie*, 2015, no. 9, pp. 15–19.

Информация об авторах

Гуляев Иван Николаевич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Павловский Константин Андреевич, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ivan N. Gulyaev, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Konstantin A. Pavlovskiy, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 03.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.10.2022.
 The article was submitted 03.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 18.10.2022.

Научная статья

УДК 544.43

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-107-116

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛАЭТИЛЕНА ИЗ МЕТИЛСИЛАНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 2100 К*Д.В. Сидоров¹, А.Д. Кирилин², А.А. Шавнев¹, А.А. Флотский¹, А.А. Грунин¹*

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (ИТХТ), Москва, Россия; email: rector@mirea.ru

Аннотация. Статья посвящена теоретическому исследованию кинетики химической реакции образования силаэтилена из метилсилана при высоких температурах. Методом квантовой химии рассчитаны термодинамические характеристики (изменение энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса). С использованием теории активированного комплекса вычислены значения энергии активации, констант равновесия, скоростей протекания химических реакций. В расчетах использована структура переходного состояния в реакции «метилсилан–силаэтилен». Установлено, что активное образование силаэтилена из метилсилана начинается при температурах >1500 К.

Ключевые слова: кинетика, термодинамические параметры, теория активированного комплекса, метилсилан, силаэтилен, химическая реакция, квантовая химия

Для цитирования: Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. Кинетика химической реакции образования силаэтилена из метилсилана при температурах до 2100 К // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-107-116.

Scientific article

KINETIC FOR CHEMICAL REACTION PRODUCING SILAETHYLENE FROM METHYLSILANE AT TEMPERATURES UP TO 2100 K*D.V. Sidorov¹, A.D. Kirilin², A.A. Schavnev¹, A.A. Flotskiy¹, A.A. Grunin¹*

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

²MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia; email: rector@mirea.ru

Abstract. The article presents a theoretical study of the producing silaethylene from methylsilane chemical reaction kinetics at high temperatures. Quantum chemistry was used for calculating of thermodynamic parameters (changes of enthalpy, entropy, Gibbs free energy). The activated complex theory was taken for calculation values activation energy, equilibrium constant, rate of chemical reactions. We used a transitional state structure in the chemical reaction of methylsilane-silaethylene. The calculations have shown active formation of silaethylene from methylsilane at temperature above 1500 K.

Keywords: kinetic, thermodynamic parameters, activated complex theory, methylsilane, silaethylene, chemical reaction, quantum chemistry

For citation: Sidorov D.V., Kirilin A.D., Schavnev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Kinetic for chemical reaction producing silaethylene from methylsilane at temperatures up to 2100 K. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-107-116.

Введение

Применение новых научных подходов для изготовления современных высокотехнологичных материалов и внедрение цифровых технологий являются необходимыми условиями конкурентного развития промышленности [1–3]. Ускорение математических расчетов благодаря многократному повышению производительности вычислительных машин в значительной степени ускоряет разработку новых материалов и внедрение усовершенствованных технологических процессов. Так, за последние 20 лет прирост производительности вычислительных систем составил несколько порядков, за счет этого стало возможным решение сложных математических задач, которые ранее были затруднены из-за нехватки вычислительных ресурсов. Благодаря этому фактору и развитию методов квантовой химии стало возможным проводить разнообразные теоретические исследования: свойств химических соединений, химических реакций, изменения геометрических параметров молекулярных систем, термодинамических характеристик и конкурирующих химических реакций [4, 5].

Применение теоретических исследований позволяет определить наиболее вероятные пути протекания химических реакций без проведения экспериментов и выявить тонкости синтеза. Так, исследование путей термического распада изолированной молекулы этана неэмпирическим методом расчета по теории возмущений Меллера–Плессета с базисным набором функций 6-311G(d, p) позволило определить энергетический барьер протекания химической реакции, предпочтительный путь термического разложения и образующиеся соединения в переходных состояниях [6, 7].

При исследовании путей термического разложения метилтрихлорсилана в работах [8, 9] неэмпирическими методами расчета исследована система Si–C–Cl–H, в которой могут протекать следующие химические реакции:



По результатам проведенных работ [8, 9] показано, что при концентрации метилтрихлорсилана до 30 % протекает реакция (1) с разрывом связи Si–C. С повышением данной концентрации происходит реакция (5) с образованием двойной связи между кремнием и углеродом.

Неэмпирическим методом Меллера–Плессета четвертого порядка с базисным набором 6-31G(d, p) изучена химическая реакция этилена с метиленом в работе [10], при этом найдены геометрические параметры соединений в переходных состояниях и скорости протекания химических реакций. Присоединение водорода к этилену, смоделированное неэмпирическим методом расчета квантовой химии, представлено в исследовании [11].

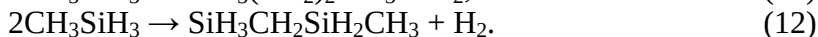
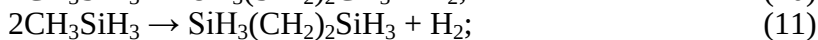
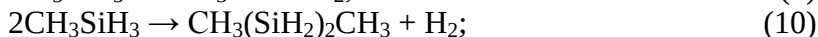
Для теоретической оценки димеризации метилена и силилена в работе [12] использован метод мультikonфигурационного самосогласованного поля. В результате расчетов установлены возможные геометрические параметры продуктов реакций и проведено сравнение молекул в синглетном и триплетном состояниях.

Примером изучения быстропротекающих превращений является работа [13], в которой уделено внимание фотодинамическому процессу для полярной π -связи силаэтилена.

Исследования пиролизического разложения метилсилана в газовой фазе [5] неэмпирическим методом позволили установить, что предпочтительной химической реакцией разложения изолированной молекулы метилсилана будет являться 1,2-элиминирование водорода с образованием силаэтилена по уравнению



При этом возможно протекание других химических реакций по различным механизмам. В случае гомолитического разрыва связи Si–C по химической реакции (8) происходит образование свободных метильного и силильного радикалов. По химической реакции (9) 1,1-элиминирование молекулярного водорода приводит к бирадикалу метилсилилена; межмолекулярное взаимодействие метилсилана ведет к образованию 1,2-диметилдисилана, (2-силилэтил)силана, метил(силилметил)силана по химическим реакциям (10)–(12):



В работе [14] проведено теоретическое исследование неэмпирическим методом квантовой химической реакции образования силаэтилена из метилсилана с поиском переходного состояния. Для молекулярного соединения в переходном состоянии определена энергия активации, которая составила 384,81 кДж/моль. При сравнении энтальпий активации для рассматриваемой реакции с учетом переходного состояния и без него видно, что вклад в оценку термодинамических характеристик является существенным (>150 кДж/моль).

В связи этим целью данной статьи является оценка кинетических параметров химической реакции образования силаэтилена из метилсилана при температурах пиролиза до 2100 К с учетом вклада молекулярной структуры в переходном состоянии.

Материалы и методы

Начальная оптимизация геометрических параметров молекул метилсилана, силаэтилена, молекулярного водорода и молекул в переходном состоянии выполнена полуэмпирическим методом. Окончательная оптимизация геометрических структур рассматриваемых соединений и их переходного состояния выполнена неэмпирическим методом квантово-химического расчета по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором функций: 6-31 + G (3df, 3pd), при помощи программного комплекса Gaussian [15]. Ускорению расчетов способствовала дополнительная функция квадратичной сходимости. Оптимизация расположения атомов в пространстве в исследуемых химических соединениях проведена при температурах до 2100 К путем добавления соответствующего ключевого слова в строку задания расчета. Результаты расчета проверяют на наличие мнимой частоты колебания для молекулы в переходном состоянии и на ее отсутствие для метилсилана, водорода, силаэтилена.

Результаты и обсуждение

Проведенные в работе [14] квантово-химические расчеты химической реакции получения силаэтилена из метилсилана позволили установить образование молекулярной структуры переходного состояния и рассчитать энергетические параметры для превращений «метилсилан → промежуточное состояние → силаэтилен» при температуре 298 К. При этом определены константы скорости протекания прямой ($2,296 \cdot 10^{-54}$ моль/с) и обратной ($2,208 \cdot 10^{-21}$ моль/с) химических реакций образования промежуточного состояния по механизму 1,2-элиминирования водорода.

В связи с тем, что для пиролиза метилсилана интервал температур варьируется до 2100 К представляет интерес исследовать кинетику превращений для молекулярных структур «метилсилан–промежуточное состояние» (прямая реакция) и «промежуточное состояние–силаэтилен» (обратная реакция) при высоких температурах в данном диапазоне для вычисления кинетики химической реакции образования силаэтилена из метилсилана. Исследуемые молекулярные структуры метилсилана и промежуточного состояния представлены на рис. 1.

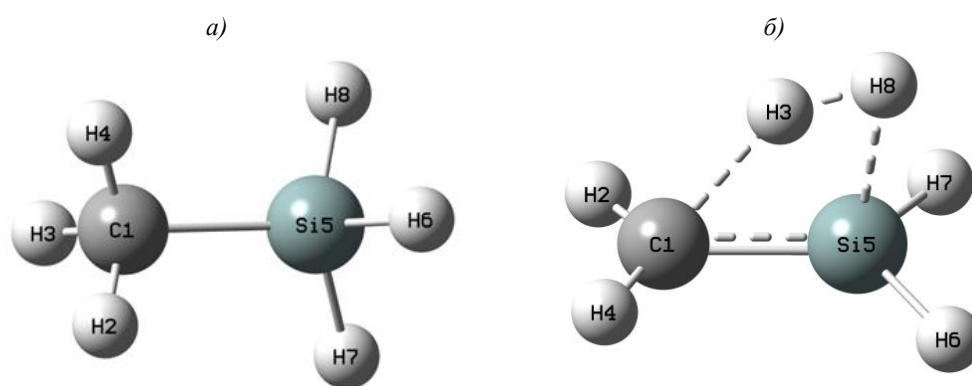


Рис. 1. Структура молекулы метилсилана (а) и молекулы в переходном состоянии (б) в химической реакции образования силаэтилена

По результатам проведенной геометрической оптимизации химических соединений, принимающих участие в рассматриваемой химической реакции (7), и расчета термодинамических функций методом MP2/6-31 + G (3df, 3pd) получены данные, представленные в табл. 1.

Таблица 1

**Термодинамические данные соединений химической реакции
образования силаэтилена при разных температурах**

Соединение	E , кДж/моль	H , кДж/моль	G , кДж/моль	S , Дж/(моль·К)
<i>При температуре 500 K</i>				
Переходное состояние	-867449,07	-867444,9	-867599,1	308,3
Метилсилан	-867831,85	-867827,7	-867979,8	304,2
Силаэтилен	-3018,85	-3014,7	-3087,3	145,1
Водород	-864590,61	-864586,5	-864729,1	285,3
<i>При температуре 700 K</i>				
Переходное состояние	-867429,70	-867423,9	-867664,3	343,5
Метилсилан	-867812,70	-867806,9	-868044,2	339,0
Силаэтилен	-3014,69	-3008,9	-3117,3	154,9
Водород	-864575,58	-864569,8	-864789,0	313,3
<i>При температуре 1000 K</i>				
Переходное состояние	-867394,78	-867386,5	-867774,3	387,8
Метилсилан	-867777,67	-867769,4	-868152,8	383,4
Силаэтилен	-3008,38	-3000,1	-3165,5	165,4
Водород	-864549,17	-864540,9	-864888,4	347,5
<i>При температуре 1200 K</i>				
Переходное состояние	-867368,81	-867358,8	-867854,4	413,0
Метилсилан	-867751,30	-867741,3	-868232,1	408,9
Силаэтилен	-3004,06	-2994,1	-3199,1	170,8
Водород	-864529,72	-864519,7	-864959,8	366,7
<i>При температуре 1500 K</i>				
Переходное состояние	-867327,16	-867314,7	-867983,3	445,8
Метилсилан	-867708,67	-867696,2	-868359,9	442,5
Силаэтилен	-2997,36	-2984,9	-3251,4	177,7
Водород	-864498,62	-864486,1	-865073,7	391,7
<i>При температуре 1600 K</i>				
Переходное состояние	-867312,74	-867299,4	-868028,4	455,6
Метилсилан	-867693,85	-867680,5	-868404,6	452,6
Силаэтилен	-2995,05	-2981,7	-3269,3	179,7
Водород	-864487,86	-864474,6	-865113,2	399,2

Окончание таблицы 1

Соединение	E , кДж/моль	H , кДж/моль	G , кДж/моль	S , Дж/(моль·К)
<i>При температуре 1700 К</i>				
Переходное состояние	–867298,12	–867284,0	–868074,4	465,0
Метилсилан	–867678,77	–867664,6	–868450,4	462,2
Силаэтилен	–2992,72	–2978,6	–3287,4	181,6
Водород	–864476,95	–864462,8	–865153,5	406,3
<i>При температуре 1800 К</i>				
Переходное состояние	–867283,31	–867268,3	–868121,4	473,9
Метилсилан	–867663,49	–867648,5	–868497,1	471,4
Силаэтилен	–2990,35	–2975,4	–3305,6	183,5
Водород	–864465,89	–864450,9	–865194,5	413,1
<i>При температуре 1900 К</i>				
Переходное состояние	–867268,34	–867252,5	–868169,2	482,4
Метилсилан	–867648,01	–867632,2	–868544,7	480,2
Силаэтилен	–2987,95	–2972,2	–3324,1	185,2
Водород	–864454,72	–864438,9	–865236,1	419,6
<i>При температуре 2000 К</i>				
Переходное состояние	–867253,24	–867236,6	–868217,8	490,6
Метилсилан	–867632,37	–867615,7	–868593,1	488,7
Силаэтилен	–2985,52	–2968,9	–3342,7	186,9
Водород	–864443,44	–864426,8	–865278,4	425,8
<i>При температуре 2100 К</i>				
Переходное состояние	–867238,00	–867220,5	–868267,3	498,5
Метилсилан	–867616,58	–867599,1	–868642,4	496,8
Силаэтилен	–2983,06	–2965,6	–3361,4	188,5
Водород	–864432,06	–864414,6	–865321,3	431,7

Исходя из полученных значений полной энергии (E), энтальпии (H), энтропии (S) и энергии Гиббса (G) для молекул в переходном состоянии, метилсилана, силаэтилена и водорода, можно рассчитать изменение значений термодинамических характеристик для прямой и обратной химических реакций образования структуры переходного состояния из метилсилана и силаэтилена. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Из полученных данных по расчету изменения термодинамических параметров исследуемой химической реакции образования силаэтилена из метилсилана видно (табл. 2), что она не является самопроизвольной, а ее протекание идет с поглощением энергии. С увеличением температуры величина изменения энтальпии для протекания прямой реакции образования переходного состояния из метилсилана снижается, что, в свою очередь, свидетельствует о снижении энергетических затрат для данного превращения. Общая тенденция понижения полной энергии, энтропии и свободной энергии Гиббса для химической реакции образования переходного состояния из метилсилана также просматривается.

Определение кинетических параметров для химической реакции образования силаэтилена из метилсилана выполнено с использованием термодинамического выражения для скорости реакции в теории переходного состояния [16, 17]. С использованием данных табл. 2 рассчитанные значения для константы равновесия (K), константы скорости (k) и энергии активации (E_a) при разных температурах представлены в табл. 3. Константа равновесия образования переходного состояния вычисляется по уравнению (13) через значения термодинамических характеристик:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-\Delta S}{RT}} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}}, \quad (13)$$

где ΔG – свободная энергия активации Гиббса; ΔS – энтропия активации; ΔH – энтальпия активации; R – газовая постоянная, T – температура.

Таблица 2

Термодинамические характеристики для химических реакций образования структуры переходного состояния из метилсилана и силэтилена при разных температурах (Т)

T, К	Реакция	ΔE , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
500	Прямая	382,78	382,78	380,73	4,11
	Обратная	160,39	156,23	217,30	-122,13
700	Прямая	383,01	383,00	379,86	4,49
	Обратная	160,57	154,74	242,03	-124,70
1000	Прямая	382,88	382,88	378,51	4,37
	Обратная	162,76	154,45	279,56	-125,11
1200	Прямая	382,49	382,50	377,67	4,02
	Обратная	164,97	155,00	304,54	-124,62
1500	Прямая	381,52	381,52	376,57	3,30
	Обратная	168,82	156,34	341,78	-123,62
1600	Прямая	381,10	381,10	376,25	3,03
	Обратная	170,17	156,87	354,12	-123,29
1700	Прямая	380,66	380,66	375,96	2,76
	Обратная	171,54	157,41	366,44	-122,96
1800	Прямая	380,18	380,18	375,70	2,49
	Обратная	172,93	157,96	378,72	-122,64
1900	Прямая	379,67	379,67	375,47	2,21
	Обратная	174,32	158,53	390,97	-122,34
2000	Прямая	379,13	379,13	375,26	1,94
	Обратная	175,72	159,09	403,18	-122,04
2100	Прямая	378,58	378,58	375,08	1,67
	Обратная	177,12	159,66	415,38	-121,77

Константу скорости протекания реакции можно определить по уравнению

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}}, \quad (14)$$

где ΔG – свободная энергия активации Гиббса; k_b – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка.

Таблица 3

Кинетические параметры для химической реакции образования силэтилена из метилсилана при разных температурах (Т)

T, К	K	k, моль/с	E _a , кДж/моль
500	$1,6763 \cdot 10^{-40}$	$1,74562 \cdot 10^{-27}$	382,78
700	$4,50479 \cdot 10^{-29}$	$6,5675 \cdot 10^{-16}$	383,00
1000	$1,68963 \cdot 10^{-20}$	$3,519 \cdot 10^{-07}$	382,88
1200	$3,62949 \cdot 10^{-17}$	0,000907	382,50
1500	$7,69623 \cdot 10^{-14}$	2,404	381,52
1600	$5,20202 \cdot 10^{-13}$	17,334	381,10
1700	$2,80301 \cdot 10^{-12}$	99,243	380,66
1800	$1,25038 \cdot 10^{-11}$	468,751	380,18
1900	$4,7567 \cdot 10^{-11}$	1882,294	379,67
2000	$1,58073 \cdot 10^{-10}$	6584,394	379,13
2100	$4,67827 \cdot 10^{-10}$	20461,263	378,58

По результатам полученных данных из расчетов кинетических параметров (табл. 3) видно, что при температурах до 1000 К скорость образования силэтилена из метилсилана является несущественной и можно пренебречь таким превращением. В интервале температур 1200–1500 К начинается протекание рассматриваемой химической реакции с незначительной величины (0,000907 моль/с) при 1200 К и достигает существенного значения при 1500 К. В связи с этим можно сделать вывод, что при температурах >1500 К происходит активное образование силэтилена из метилсилана по химической реакции (7). В данном случае энергия активации отождествлена с изменением полной энергии при образовании структуры переходного состояния, так как при определении графическим путем по теории столкновений возникает большое расхождение. Если проводить расчет энергии активации (E_a) по уравнению (15), то она постоянно увеличивается с ростом температуры, что, по-видимому, несколько противоречит термодинамическому подходу.

$$E_a = \Delta H + nRT, \quad (15)$$

где n – молекулярность протекающей химической реакции.

На рис. 2 в графическом виде построена зависимость энергии активации от температуры в химической реакции образования силэтилена из метилсилана. Видно, что значение энергии активации химической реакции образования силэтилена из метилсилана зависит от температуры и имеет максимальное значение ~383,0 кДж/моль в области температур 600–1000 К, после чего линейно снижается до значения 378,6 кДж/моль при температуре 2100 К. Исходя из этого можно сделать предположение о наличии максимума энергии активации в интервале температур 700–900 К, который отражает наибольшие энергетические затраты при протекании исследуемого химического взаимодействия.

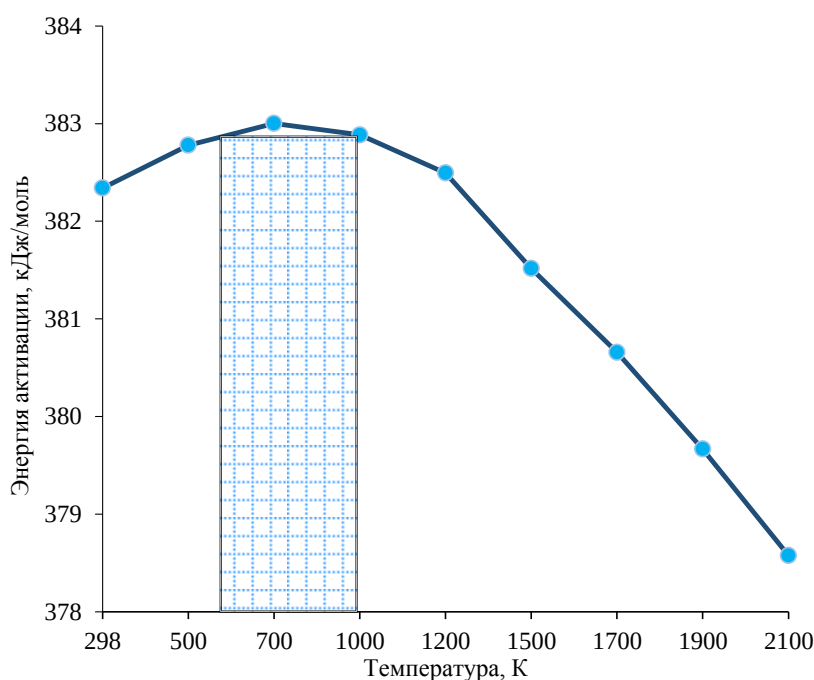


Рис. 2. Зависимость энергии активации от температуры в химической реакции образования силэтилена из метилсилана

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

Заклучения

Методом квантово-химических расчетов вычислены термодинамические параметры (полная энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) при температурах до 2100 К для соединений, принимающих участие в химической реакции образования силэтилена из метилсилана. При проведении расчетов учтены образование молекулы переходного состояния в исследуемой системе и ее вклад в термодинамику протекания изучаемой реакции.

Кинетические параметры для химической реакции образования силэтилена из метилсилана рассчитаны с использованием термодинамического выражения для скорости реакции в теории переходного состояния. По результатам проведенных расчетов установлено, что активное образование силэтилена из метилсилана начинается при температурах >1500 К, при этом константа скорости составляет 2,4 моль/с.

Установлено, что значение энергии активации химической реакции образования силэтилена из метилсилана зависит от температуры и достигает максимального значения ~383,0 кДж/моль в интервале температур 600–1000 К, после чего линейно снижается до значения 378,6 кДж/моль при температуре 2100 К.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю., Щербаков Е.М. Ниобий, армированный волокнами α - Al_2O_3 . Часть 1. Двухкомпонентные композиции // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 3 (64). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 13.06.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-58-77.
2. 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 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 08.07.2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
3. 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: 18.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Foresman J.B., Frish A.E. Exploring chemistry with electronic structure methods. 3rd edition. Gaussian Inc.: Wallingford, CT. 2015. 335 p.
5. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Петроградский А.В. Исследование механизма пиролитического разложения метилсилана в газовой фазе // Химическая технология. 2006. № 7. С. 22–24.
6. Truong T., Gordon M., Pople J. Thermal decomposition pathways of ethane // Chemical Physics Letters. 1986. Vol. 130. P. 245–249.
7. Jensen J., Morokuma K., Gordon M. Pathways for H_2 elimination from ethylene: a theoretical study // The Journal of Chemical Physics. 1994. Vol. 100. P. 1981–1987.
8. Allendorf M., Melius C. Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si–C–Cl–H system // The Journal of Chemical Physics. 1993. Vol. 97. P. 720–728.
9. Osterheld T., Allendorf M. Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculation // The Journal of Chemical Physics. 1994. Vol. 98. P. 6995–7003.
10. Diau E., Lin M., Melius C. A theoretical study of the $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$ reaction // The Journal of Chemical Physics. 1994. Vol. 101. P. 3923–3927.
11. Hase W., Schlegel H., Balbyshev V., Page M. An ab initio study of the transition state forward and reverse rate constant for $\text{C}_2\text{H}_5 = \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$ // The Journal of Chemical Physics. 1996. Vol. 100. P. 5354–5361.
12. Ohta K., Davidson E., Morokuma K. Dimerization Paths of CH_2 and SiH_2 Fragments to Ethylene, Disilene, and Silaethylene: MCSCF and MRCI Study of Least- and Non-Least-Motion Paths // Journal of the American Chemical Society. 1985. Vol. 107. P. 3466–3471.

13. Zechmann G., Marbatti M., Lishka H. Multiple pathways in the photodynamics of a polar π : a case study of silaethylene // *Chemical Physics Letters*. 2006. Vol. 418. P. 377–382.
14. Сидоров Д.В., Кирилин А.Д., Шавнев А.А., Мелентьев А.А., Флотский А.А., Грунин А.А. Переходное состояние в химической реакции образования силаэтилена из метилсилана // *Труды ВИАМ*. 2022. № 9 (115). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian-09: revision A.02. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
16. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 504 с.
17. Цышевский Р.В., Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М. Квантово-химические расчеты механизмов химических реакций: учеб.-метод. пособие. Казань: КНИТУ, 2012. 87 с.

References

1. Kablov E.N., Shchetanov B.V., Bolshakova A.N., Efimochkin I.Yu., Shcherbakov E.M. Niobium reinforced by α -Al₂O₃ fibers. Part 1. Two-Component Compositions. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 13, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-3-58-77.
2. 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: July 08, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
3. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., 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: August 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Foresman J.B., Frish A.E. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 3rd ed. Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2015, 335 p.
5. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A., Petrogradsky A.V. Investigation of the mechanism of pyrolytic decomposition of methylsilane in the gas phase. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2006, no. 7, pp. 22–24.
6. Truong T., Gordon M., Pople J. Thermal decomposition pathways of ethane. *Chemical Physics Letters*, 1986, vol. 130, pp. 245–249.
7. Jensen J., Morokuma K., Gordon M. Pathways for H₂ elimination from ethylene: a theoretical study. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, vol. 100, pp. 1981–1987.
8. Allendorf M., Melius C. Theoretical study of the thermochemistry of molecules in the Si–C–Cl–H system. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, vol. 97, pp. 720–728.
9. Osterheld T., Allendorf M. Unimolecular decomposition of methyltrichlorosilane: RRKM calculation. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, vol. 98, pp. 6995–7003.
10. Diau E., Lin M., Melius C. A theoretical study of the CH₃ + C₂H₂ reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, vol. 101, pp. 3923–3927.
11. Hase W., Schlegel H., Balbyshev V., Page M. An ab initio study of the transition state forward and reverse rate constant for C₂H₅ = H + C₂H₄. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, vol. 100, pp. 5354–5361.
12. Ohta K., Davidson E., Morokuma K. Dimerization Paths of CH₂ and SiH₂ Fragments to Ethylene, Disilene, and Silaethylene: MCSCF and MRCI Study of Least- and Non-Least-Motion Paths. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, vol. 107, pp. 3466–3471.
13. Zechmann G., Marbatti M., Lishka H. Multiple pathways in the photodynamics of a polar π : a case study of silaethylene. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 418, pp. 377–382.
14. Sidorov D.V., Kirilin A.D., Shavnev A.A., Melentev A.A., Flotskiy A.A., Grunin A.A. Transition state chemical reaction producing silaethylene from methylsilane. *Trudy VIAM*, 2022, no. 9 (115), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September August 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-9-111-120.

15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian-09: revision A.02*. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
16. Chorkendorf I., Naimantsvedreit H. *Modern catalysis and chemical kinetics*. Dolgoprudny: Intellect, 2010, 504 p.
17. Tsyshevsky R.V., Garifzyanova G.G., Khrapkovsky G.M. *Quantum-chemical calculations of the mechanisms of chemical reactions: textbook*. Kazan: KNRTU, 2012, 87 p.

Информация об авторах

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кирилин Алексей Дмитриевич, профессор, д.х.н., МИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА), Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (ИТХТ), rector@mirea.ru

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Флотский Артем Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Грунин Алексей Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Denis V. Sidorov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey D. Kirilin, Professor, Doctor of Sciences (Chem.), MIREA – Russian Technological University, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, rector@mirea.ru

Andrey A. Schavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem A. Flotskiy, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexey A. Grunin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.10.2022.
The article was submitted 10.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 25.10.2022.

Научная статья

УДК 006.9; 543.6; 669.245

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-117-131

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ МЕТОДАМИ АЭС ИСП И МС ИСП*Р.М. Дворецков¹, Ф.Н. Карачевцев¹, С.А. Демин¹*

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

Аннотация. Данная работа посвящена вопросам определения химического состава гальванических электролитов никелирования с использованием методов атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Определена массовая доля компонентов в модельных растворах электролитов при разном разбавлении. Проведена оценка метрологических характеристик полученных результатов. Выбраны диапазоны концентраций, до которых оптимально разбавлять исходные растворы, чтобы получать воспроизводимые и достоверные результаты.

Ключевые слова: аналитический контроль, гальваническое никелирование, сульфат никеля, хлорид никеля, электролиты, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП)

Для цитирования: Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Демин С.А. Аналитический контроль химического состава гальванических электролитов никелирования методом АЭС ИСП и МС ИСП // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-117-131.

Scientific article

ANALYTICAL CONTROL OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF GALVANIC ELECTROLYTES OF NICKEL PLATING BY THE ICP AES AND ICP MS METHODS*R.M. Dvoretzky¹, F.N. Karachevtsev¹, S.A. Demin¹*

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 work is devoted to the issues of determining the chemical composition of galvanic nickel plating electrolytes using the methods of atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. The mass fraction of components in model electrolyte solutions at different dilutions was determined. The metrological characteristics of the obtained results were evaluated. Concentration ranges were chosen to which it is optimal to dilute stock solutions in order to obtain reproducible and reliable results.

Keywords: analytical control, galvanic nickel plating, nickel sulfate, nickel chloride, electrolytes, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP AES), inductively coupled plasma mass-spectrometry (ICP MS)

For citation: Dvoretzky R.M., Karachevtsev F.N., Demin S.A. Analytical control of the chemical composition of galvanic electrolytes of nickel plating by the ICP AES and ICP MS methods. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-117-131.

Введение

Никелирование – это процесс нанесения на поверхность изделия покрытия, осажденного из электролитов на основе никеля, которое улучшает или придает изделию новые свойства [1, 2]. Большая часть из всего производимого никеля используется именно в виде покрытий [3]. Существуют следующие технологии никелирования: электролитическое (гальваническое) и химическое [4]. Гальваническое никелирование представляет собой один из наиболее важных и широко применяемых процессов электроосаждения металлов [5]. Как правило, никелированием обрабатывают металлические изделия, изготовленные из стали либо других металлов и сплавов, в частности меди, цинка, алюминия и др. [6–8].

Благодаря склонности к пассивации никель оказывается химически стойким во многих средах и защищает изделия от коррозии, как в атмосфере, так и в воде, растворах щелочей и солей, а также в растворах органических и минеральных кислот [9–11].

Однако изделия никелируют не только с целью антикоррозионной защиты, но и для придания характерного декоративного вида обработанной поверхности [12]. Никель и сплавы на основе никель-олова наряду с такими металлами, как золото, платина, серебро, родий, хром или их сплавы, обладают высокими декоративными свойствами.

Хром часто наносят по никелевому подслою, который в свою очередь наносят на поверхность осажденного слоя меди. Такое трехслойное осажденное покрытие является самым распространенным из защитно-декоративных и наносится обычно на различные марки сталей, хотя может применяться и в случае цинковых сплавов.

Никель (толщиной не менее 6 мкм) или сплавы на основе никель-олова применяют в качестве барьерных (антидиффузионных) слоев [13]. Кроме того, сплав на основе никель-олова является также распространенным антифрикционным покрытием. Такие покрытия способны лучше удерживать на поверхности изделия смазку [14, 15].

Никелевое электролитическое осаждение может применяться, в том числе для нанесения на детали, подвергаемые пайке как низкотемпературными, так и высокотемпературными припоями; при этом никель обеспечивает возможность не только пайки, но и сварки – например, аргоно-дуговой. С этой целью никель (или медь по никелевому подслою) наносят на изделия из молибдена и вольфрама [16].

Осаждение никеля или хрома по подслою никеля, а также из сплавов типа никель-вольфрам и никель-олово, наряду с палладием, родием, рением и сплавами медь-олово применяют для повышения твердости и износостойкости поверхности деталей [17].

Кроме того, никель или сплавы с высоким содержанием никеля используют для частичной замены золота в печатных платах при замене нижележащего слоя золота.

Никелевое покрытие достаточно просто получить на катоде в виде осажденного слоя из раствора какого-либо растворимого соединения, содержащего никель [18], – например, из сульфата никеля, который широко применяется в промышленности начиная с 1840 г. Однако сам по себе он не пригоден для высококачественного поверхностного никелирования, так как однокомпонентные электролиты редко позволяют получать покрытия нужного качества: металлы из них часто выделяются в виде порошка или дендритов. Первый удачный многокомпонентный электролит был создан в 1916 г. и представлял собой смесь сульфата и хлорида никеля с борной кислотой.

В настоящее время растворы электролитов, применяемые на практике, содержат, как правило, несколько компонентов, каждый из которых вводится с какой-либо целью и имеет в процессе осаждения определенное значение, а иногда выполняет несколько функций [19, 20].

Например, в качестве специальных добавок можно применять смачиватели. Водород, выделяющийся одновременно с нанесением на поверхность металлического покрытия, нередко приводит к так называемому питтингу – образованию точечных язвочек в местах, где к поверхности прикрепляются пузырьки водорода. Для подавления этого явления в растворы добавляют вещества-смачиватели, которые облегчают отделение пузырьков.

Еще одним примером являются специальные поверхностно-активные добавки, которые содержатся почти во всех современных ваннах для электроосаждения металлов и сплавов [21]. В этом качестве применяются специализированные композиции, индивидуальные для каждого процесса и выпускаемые обычно под фирменными названиями [22]. Каждая такая добавка обычно содержит специально подобранную смесь нескольких веществ, которая способствует получению блестящих выровненных покрытий (под выравниванием имеется в виду заращивание дефектов типа мелких царапин) [23]. Эти добавки нередко способствуют и большей твердости покрытий в результате их включения в осажденный слой. Многие из добавок являются ингибиторами процесса выделения металла.

Таким образом, сам термин «добавки» охватывает очень широкий спектр веществ, которые могут влиять на процесс электроосаждения никеля самыми разнообразными способами. Такие добавки, как правило, относят к одной из пяти основных групп:

- вещества, способствующие измельчению зерен в покрытии, т. е. увеличению скорости образования кристаллических зародышей;
- вещества, препятствующие образованию дендритов, т. е. блокирующие наиболее активно растущие места поверхности в результате избирательной адсорбции на них;
- выравнивающие агенты, которые снижают скорость осаждения на выступах поверхности сильнее, чем на впадинах, в результате чего поверхность постепенно сглаживается;
- блескообразователи – вещества, модифицирующие морфологию поверхности так, что она становится зеркально-блестящей;
- смачиватели, способствующие более эффективному удалению пузырьков водорода.

Для увеличения электропроводности в химический состав электролитов вводят добавки, которые не участвуют в катодном процессе, но являются переносчиками электричества [24]. В состав кислых электролитов можно добавлять кислоты с одноименным анионом основной соли, а в щелочные – гидроксиды натрия или калия.

Благодаря использованию растворимых анодов в большинстве химических составов электролитов концентрация ионов металлов поддерживается постоянной. Их основным недостатком является пассивация, которая уменьшает поверхность анода, увеличивая их поляризацию, и приводит к высвобождению кислорода. Для устранения пассивации в электролит добавляют депассиваторы – вещества, которые препятствуют образованию труднорастворимых соединений на поверхности анода.

Многие электролиты работают только в определенном интервале показателя pH раствора. Для его регулирования вводят буферные добавки – это чаще всего борная и уксусная кислоты или ацетат натрия.

Электролиты никелирования особенно многообразны, поэтому за длительную историю развития этого технологического процесса были предложены многие десятки различных электролитов. Наиболее распространенные и характерные для настоящего времени представлены в табл. 1 [25].

**Составы часто используемых электролитов никелирования
и условия осаждения покрытий**

Компоненты* и условия осаждения	Содержание компонентов, г/л, в электролите с условным номером								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сульфат никеля	250–300	–	250–300	120–140	140–200	–	–	–	200–250
Хлорид никеля	–	300–400	40–60	3–4	30–40	12–15	200–250	6–30	2–3
Сульфамат никеля	–	–	–	–	–	300–360	–	–	–
Ацетат никеля	–	–	–	–	–	–	–	75–185	–
Борная кислота	30–35	25–30	30–35	–	25–40	30–35	–	–	30–35
Соляная кислота	–	–	–	–	–	–	60–80	–	–
Хлорид натрия	10–20	–	–	–	–	–	–	–	–
Сульфат натрия	–	–	–	50	60–80	–	–	–	40–60
Сульфат магния	–	–	–	30	–	–	–	–	–
Фторид калия	–	–	–	–	–	–	–	–	1,5–2,5
Сахарин	–	–	0,5–1,5	–	–	0,8–1,5	–	–	–
pH	4,5–5,5	2,5–3,0	4,5–5,2	4,5–5,3	5,2–5,8	3,6–4,2	–	4,0–4,5	4,0–5,5
Температура, °C	35–55	50–70	45–50	18–25	20–55	30–60	15–30	45–50	40–60
Плотность тока, А/дм ²	0,5–4,0	2,0–8,0	2,0–8,0	0,5–1,5	0,5–2,0	5–12	0,5–4,0	2–20	0,5–2,0

* Под сульфатом никеля в данном случае понимается семиводная соль $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а под хлоридом никеля – шестиводная соль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, под ацетатом и сульфаматом никеля – четырехводные соли, под сульфатами магния и натрия – соответственно семиводная соль $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и десятиводная соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В электролиты также могут вводиться смачиватели и блескообразующие добавки – лаурилсульфат натрия, фталимид, бутиндиол и др.

Поскольку никелевое покрытие используется не только как декоративное, но и как защитное, антидиффузионное, антифрикционное, износостойкое и т. д., то качество покрытия во многом определяет и качество всего изделия. В свою очередь качество покрытия зависит не только от условий осаждения, но и от правильности приготовления применяемого электролита, т. е. от химического состава раствора.

На рис. 1 представлены фотографии, сделанные с помощью растрового электронного микроскопа, поверхности с никелевым осажденным покрытием, полученным из электролитов с разным соотношением сульфата и хлорида никеля. Видно, что при увеличении этого соотношения, структура покрытия становится менее плотной и более рыхлой, увеличивается размер зерна и шероховатость поверхности, что существенно уменьшает его прочность и ухудшает качество покрытия.

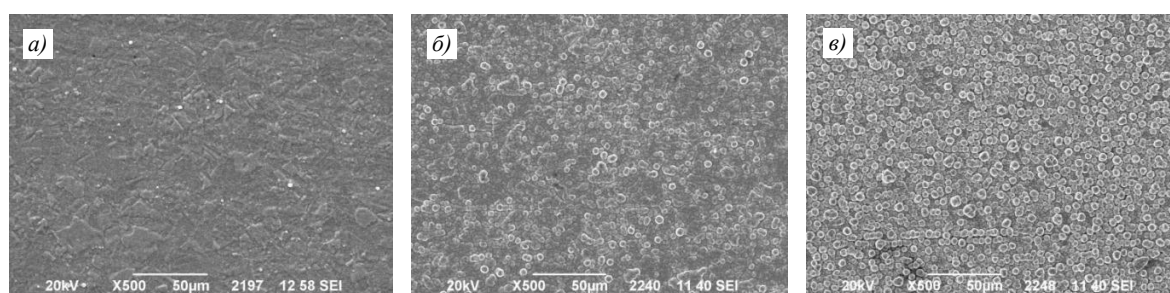


Рис. 1. Строение поверхности никелирования при разном соотношении сульфата и хлорида никеля

В растворе гальванического электролита никелирования могут содержаться от 2 до 7 компонентов. Кроме того, к нежелательным примесям в ряде растворов никелирования относятся ионы некоторых металлов – в частности, цинка, меди, железа, олова и др. [26]. Очевидно, что для определения химического состава гальванических электролитов никелирования необходимо использовать надежные методы аналитического контроля [27–29].

Ранее для определения массовой концентрации компонентов электролитов никелирования использовали методики, подробно описанные в ОСТ 3-6444-88 и ОСТ 1 904(11-15)-92 с применением следующих моноэлементных методов анализа:

аргентометрического, комплексонометрического, фотометрического, гравиметрического, объемно-хроматографического, потенциометрического, ацидеметрического, полярографического и атомно-абсорбционного. Все перечисленные методы являются одноэлементными, а описанные методики применимы только для обозначенных в них узких интервалов содержаний компонентов, кроме того, перечисленные методы достаточно длительные и трудоемкие.

Для одновременного и оперативного определения состава гальванических электролитов никелирования в широком диапазоне концентраций выбран метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП).

Метод АЭС ИСП позволяет определять одновременно легирующие и примесные элементы в широких диапазонах концентраций с высокой точностью. Преимуществами метода, в том числе, являются низкие пределы обнаружения и определения веществ, градуировка прибора с использованием стандартных растворов чистых ионов-элементов, а также возможность использования модельных растворов для разработки методик измерений, контроля правильности анализа и исследования метрологических характеристик.

Большие концентрации солей в исходных растворах электролитов могут отрицательно влиять на ход и результаты анализа, поэтому необходимо исследовать фактор разбавления исходных растворов и определить оптимальное разбавление для одновременного определения основных компонентов и примесей.

Следует отметить, что сложность для аналитического контроля компонентов электролитов представляет то, что в одном составе электролита могут содержаться разные соли одного элемента – например, никеля (сульфат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и хлорид $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Авторами данной работы на первом этапе аналитического контроля предложено определять в растворах электролитов общее количество никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а для того, чтобы рассчитать концентрацию каждого компонента – сульфата и хлорида, на втором этапе определять серу и хлор и далее рассчитывать концентрацию сульфата никеля, а по разнице с общим никелем – и хлорида никеля, или, наоборот, в зависимости от состава электролита.

Для определения серы и хлора авторами данной работы предложено в дополнение к методу АЭС ИСП использовать метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) [30].

Метод МС ИСП позволяет проводить качественный и количественный анализ сложных смесей неорганических соединений с высокой чувствительностью и разрешающей способностью. Метод масс-спектрометрии основан на превращении определяемых компонентов в ионизированные частицы и их разделении в газовой фазе в соответствии с их массовыми числами – отношениями массы к заряду. Таким образом детектируется не излучение на характеристических длинах волн, как в методе АЭС ИСП, а отношение массы иона к его заряду. Метод МС ИСП позволяет определять элементы с атомной массой от 7 до 250, т. е. от Li до U в диапазоне содержаний от нанограммов на литр до 10–100 миллиграмм на литр.

Следует также отметить, что сульфат и хлорид никеля являются высокотоксичными и канцерогенными солями, а плазменные методы (такие как АЭС ИСП и МС ИСП) позволяют использовать сильно разбавленные растворы и при этом получать воспроизводимые и достоверные результаты. Таким образом, используя плазменные методы, можно также свести к минимуму этапы работы с концентрированными высокотоксичными соединениями. Для этого необходимо исследовать метрологические характеристики результатов анализа при разных разбавлениях исходных растворов гальванических электролитов никелирования [31].

Аналитический контроль и статистическая оценка технологических процессов позволяют своевременно выявлять факторы, которые приводят к дестабилизации и увеличению брака [32].

Целью данной работы является исследование следующих метрологических характеристик при анализе разных разбавлений модельных растворов электролитов никелирования с концентрациями и компонентами, близкими к наиболее часто используемым никелевым электролитам в промышленности:

- показатель повторяемости – стандартное квадратическое отклонение (СКО) повторяемости, выраженное в относительных процентах;
- показатель точности – погрешность в виде доверительного интервала (далее Δ , выраженная, в абсолютных процентах).

При этом составы с добавлением смачивателей и блескообразователей не исследовались, так как главная цель представленной работы – показать возможности плазменных методов при анализе сильно разбавленных электролитов.

Поскольку существует большое разнообразие составов электролитов, применяемых для никелирования, то для упрощения исследования взяли два модельных варианта состава, включающих наиболее часто применяемые компоненты и возможные «вредные» примеси, для того чтобы показать возможности плазменных методов в аналитическом контроле электролитов и отработать методику анализа, выбрав оптимальное разбавление для одновременного определения макрокомпонентов и примесей.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [33].

Материалы и методы

В данной работе использованы следующие исходные вещества: борная кислота ОСЧ (99,995 %, ТУ 6-09-597–87); магний сернокислый семиводный ХЧ (99,5 %, ГОСТ 4523–77); никель сульфат (сернокислый) семиводный ХЧ (99 %, ГОСТ 4465–74); никель дихлорид шестиводный ОСЧ (99,99 %, ТУ 6-09-02-331–80); калий хлористый ХЧ (99,8 %, ГОСТ 4234–77); натрия сульфат десятиводный (99–102 %, ГОСТ 4171–76), а также моноэлементные растворы ионов хрома, меди, железа, олова и цинка.

Состав исходных модельных растворов электролитов никелирования представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав исходных модельных растворов электролитов никелирования

Условный номер состава электролита	Концентрация компонентов, мг/л					
	H ₃ BO ₃	MgSO ₄ ·7H ₂ O	NiSO ₄ ·7H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	KCl	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
№ 1	30000	–	300000	20000	20000	–
№ 2	50000	30000	150000	300000	–	50000

Методика исследования состояла в том, чтобы провести элементный анализ модельных растворов электролитов методом АЭС ИСП при разных разбавлениях (в 50, 100, 250, 500, 1000, 2000, 4000 раз) и сравнить метрологические характеристики полученных результатов, а затем по полученным концентрациям элементов рассчитать концентрации компонентов в исходных неразбавленных растворах.

При этом в растворах электролита № 1 методом АЭС ИСП определяли только общее количество никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Для того чтобы рассчитать концентрацию каждого компонента, методом ИСП МС определяли серу, по которой рассчитывали концентрацию сульфата никеля, затем – концентрацию никеля в сульфате, затем по разнице с общим содержанием никеля – концентрацию никеля в хлориде никеля, а затем рассчитывали непосредственно концентрацию хлорида никеля.

При этом в растворах электролита № 2 методом АЭС ИСП определяли только общее количество никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Для того чтобы рассчитать концентрацию каждого компонента, методом ИСП МС определяли хлор, по которому рассчитывали концентрацию хлорида никеля, затем – концентрацию никеля в хлориде, затем по разнице с общим содержанием никеля – концентрацию никеля в сульфате никеля, а затем рассчитывали непосредственно концентрацию сульфата никеля.

Помимо перечисленных в табл. 2 компонентов в исходные модельные растворы вводили Cr, Cu, Fe, Sn, Zn, Co, Mn, Pb, Al в количестве 0,1 г/л каждого элемента для исследования возможности определения «вредных» примесей в электролитах никелирования.

Для удобства расчета, концентрации элементов в исходных и разбавленных модельных растворах выражены в мг/л, как показано в табл. 3.

Таблица 3

Концентрации элементов в исходных модельных растворах электролитов никелирования

Условный номер состава электролита	Концентрация элементов, мг/л							
	B	Mg	Ni	Ni	K	Na	Cr, Cu, Fe, Sn, Zn	Co, Mn, Pb, Al
э1	5245	–	62699	4939	10489	–	100	–
э2	8742	2 959	31350	74086	–	3568	–	100

Содержание B, Mg, Ni, K, Na, Cr, Cu, Fe, Sn, Zn, Co, Mn, Pb, Al определяли на спектрометре Agilent 5100. Для определения средней концентрации элементов и стандартного квадратического отклонения (СКО) для каждого разбавления отбирали от исходного раствора по шесть аликвотных частей и проводили измерения методом АЭС ИСП. Используемые в данной работе аналитические линии элементов для метода АЭС ИСП представлены в табл. 4 [34].

Таблица 4

Аналитические линии определяемых элементов

Элемент	Аналитическая линия, нм
B	249,77
Ni	352,45
K	766,49
Mg	279,55
Na	589,00
Cr	267,72
Cu	327,40
Fe	259,94
Sn	284,00
Zn	202,55
Co	238,89
Mn	293,93
Pb	405,78
Al	396,15

Использовали следующие рабочие параметры спектрометра Agilent 5100: мощность плазмы 1,2 кВт; расход плазмообразующего потока газа 12 л/мин; расход газа, подаваемого на распылительную камеру, 0,7 л/мин.

Для определения S и Cl использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP Q со следующими рабочими параметрами прибора: мощность плазмы 1,4 кВт; расход плазмообразующего потока газа 13,5 л/мин; расход газа, подаваемого на распылительную камеру, 0,95 л/мин.

Градуировочные зависимости строили методом добавок.

Для каждого спектрометра в качестве плазмообразующего, распылительного и вспомогательного газа использовали аргон с чистотой 99,998 % (объемн.).

Результаты и обсуждение

Электролит № 1. В табл. 5 представлены опорные значения концентраций элементов для каждого анализируемого разбавленного модельного раствора, полученного из исходного электролита № 1. Далее в табл. 6 приведены результаты определения элементов в исследуемых растворах из электролита № 1 методом АЭС ИСП – усредненные значения концентраций элементов и рассчитанный доверительный интервал Δ (для $n = 6$, $P = 0,95$).

Таблица 5

Опорные значения концентраций элементов в анализируемых разбавленных модельных растворах, полученных из исходного электролита № 1

Обозначение раствора	Концентрация элементов, мг/л							
	B	Ni	K	Cr	Cu	Fe	Sn	Zn
э1-4000	1,31	16,9	2,62	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
э1-2000	2,62	33,8	5,24	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
э1-1000	5,25	67,6	10,5	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
э1-500	10,5	135,3	21,0	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
э1-250	21,0	250,8	42,0	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
э1-100	52,5	627,0	104,9	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
э1-50	104,9	1254,0	209,8	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

Таблица 6

Усредненные результаты определения методом АЭС ИСП концентраций элементов в разбавленных модельных растворах электролита № 1 и доверительный интервал Δ (для $n = 6$, $P = 0,95$)

Обозначение раствора	Концентрация элементов, мг/л							
	B	Ni	K	Cr	Cu	Fe	Sn	Zn
э1-4000	1,22±0,01	18,1±0,1	2,38±0,02	0,016±0,002	0,024±0,001	0,011±0,002	0,019±0,005	0,019±0,001
э1-2000	2,46±0,01	36,0±0,3	4,49±0,01	0,045±0,001	0,051±0,002	0,045±0,004	0,039±0,014	0,044±0,003
э1-1000	4,94±0,01	73,4±0,4	8,58±0,04	0,095±0,001	0,100±0,001	0,110±0,001	0,089±0,007	0,094±0,001
э1-500	9,90±0,01	150,0±0,4	17,8±0,1	0,188±0,001	0,198±0,001	0,190±0,003	0,169±0,002	0,184±0,002
э1-250	19,3±0,1	274,7±2,3	33,1±0,2	0,392±0,002	0,397±0,002	0,390±0,004	0,366±0,006	0,380±0,002
э1-100	46,7±0,3	719,3±9,8	81,2±0,9	0,97±0,01	1,02±0,01	0,99±0,01	0,96±0,01	0,99±0,01
э1-50	91,2±0,9	1514,6±33,7	152,6±2,2	1,96±0,01	2,02±0,01	2,00±0,01	1,95±0,03	2,04±0,01

По полученным данным из табл. 6 построены мини-диаграммы, на которых показано:

- изменение относительного СКО концентраций элементов при изменении фактора разбавления исходного раствора электролита № 1 (рис. 2);
- изменение относительной погрешности Δ для значений концентраций элементов при изменении фактора разбавления исходного раствора электролита № 1 (рис. 3).

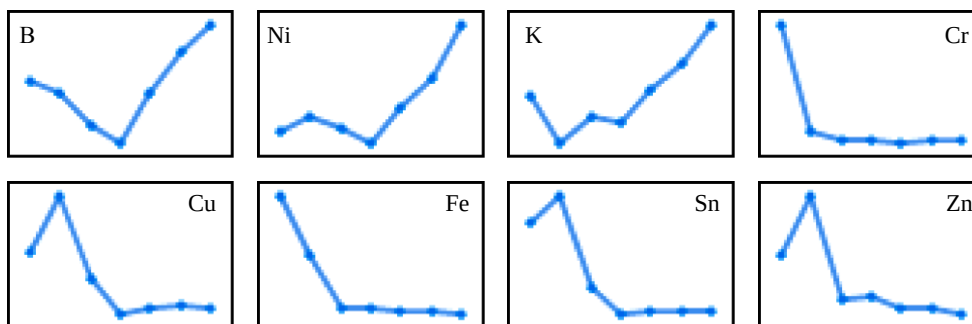


Рис. 2. Мини-диаграммы в виде графиков, на которых показано изменение относительного стандартного квадратического отклонения концентраций элементов при изменении фактора разбавления исходного раствора электролита № 1 – от 4000 до 50 раз (слева направо)

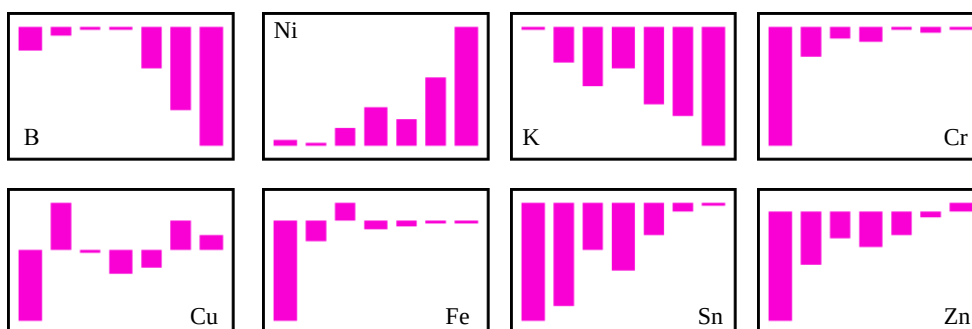


Рис. 3. Мини-диаграммы, на которых показано изменение относительной погрешности Δ для значений концентраций элементов при изменении фактора разбавления исходного раствора электролита № 1 – от 4000 до 50 раз (слева направо)

Из представленных на рис. 2 и 3 мини-диаграмм видно, что при исследовании электролита № 1 обнаружено, что для таких элементов, как B, Ni, K, характерно увеличение значений относительного СКО и относительной погрешности Δ с уменьшением фактора разбавления, а для элементов Cr, Cu, Fe, Sn, Zn характерно уменьшение значений относительного СКО и относительной погрешности Δ с уменьшением фактора разбавления.

Электролит № 2. В табл. 7 представлены опорные значения концентраций элементов для каждого анализируемого разбавленного модельного раствора электролита № 2. Далее в табл. 8 приведены результаты определения элементов в исследуемых растворах электролита № 2 методом АЭС ИСП – усредненные значения концентраций элементов и рассчитанный доверительный интервал Δ (для $n = 6$, $P = 0,95$).

Таблица 7

Опорные значения концентраций элементов в анализируемых разбавленных модельных растворах электролита № 2

Обозначение раствора	Концентрация элементов, мг/л							
	B	Ni	Mg	Na	Co	Mn	Pb	Al
э2-4000	2,19	26,4	0,74	0,89	0,025	0,025	0,025	0,025
э2-2000	4,37	52,7	1,48	1,78	0,050	0,050	0,050	0,050
э2-1000	8,74	105,4	2,96	3,57	0,10	0,10	0,10	0,10
э2-500	17,5	210,9	5,92	7,14	0,20	0,20	0,20	0,20
э2-250	35,0	421,7	11,8	14,3	0,40	0,40	0,40	0,40
э2-100	87,4	1 054,4	29,6	35,7	1,00	1,00	1,00	1,00
э2-50	174,8	2 108,7	59,2	71,4	2,00	2,00	2,00	2,00

**Усредненные результаты определения методом АЭС ИСП концентраций
элементов в разбавленных модельных растворах электролита № 2
и доверительный интервал Δ (для $n = 6, P = 0,95$)**

Обозначение раствора	Концентрация элементов, мг/л							
	B	Ni	Mg	Na	Co	Mn	Pb	Al
э2-4000	2,05±0,01	27,3±0,2	0,72±0,01	0,89±0,01	0,015±0,001	0,027±0,001	0,016±0,006	0,020±0,002
э2-2000	4,14±0,03	55,5±0,4	1,38±0,01	1,93±0,01	0,040±0,001	0,049±0,001	0,060±0,030	0,043±0,003
э2-1000	8,17±0,03	111,2±0,5	2,86±0,01	3,29±0,02	0,094±0,001	0,098±0,001	0,117±0,032	0,087±0,004
э2-500	16,0±0,1	225,6±0,3	4,99±0,01	6,48±0,02	0,186±0,002	0,195±0,001	0,202±0,005	0,172±0,001
э2-250	32,4±0,2	457,7±1,9	10,2±0,1	10,8±0,1	0,381±0,003	0,397±0,001	0,431±0,004	0,377±0,001
э2-100	77,0±0,6	1261,5±21,1	22,6±0,3	23,9±0,9	1,02±0,01	1,01±0,01	0,96±0,01	1,02±0,01
э2-50	151,4±1,4	2489,9±70,6	44,6±1,0	49,7±1,9	2,04±0,01	1,98±0,01	1,92±0,02	2,02±0,01

По полученным данным из табл. 8 построены мини-диаграммы, на которых показано:

- изменение относительного СКО концентраций элементов при изменении фактора разбавления исходного раствора электролита № 2 (рис. 4);
- изменение относительной погрешности Δ для значений концентраций элементов при изменении фактора разбавления исходного раствора электролита № 2 (рис. 5).

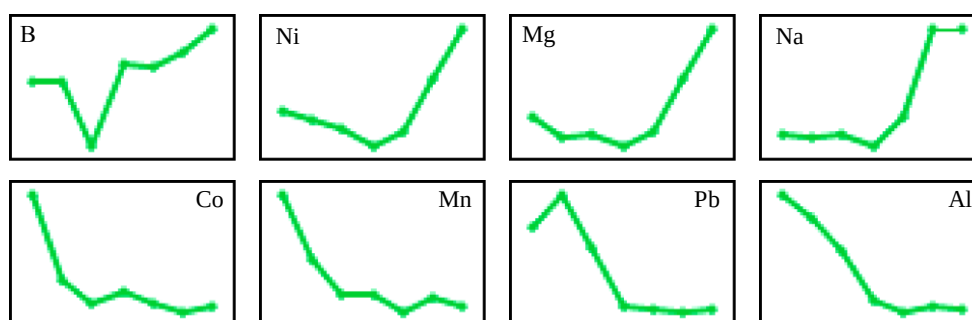


Рис. 4. Мини-диаграммы в виде графиков, на которых показано изменение относительного стандартного квадратического отклонения концентраций элементов при изменении фактора разбавления исходного раствора электролита № 2 – от 4000 до 50 раз (слева направо)

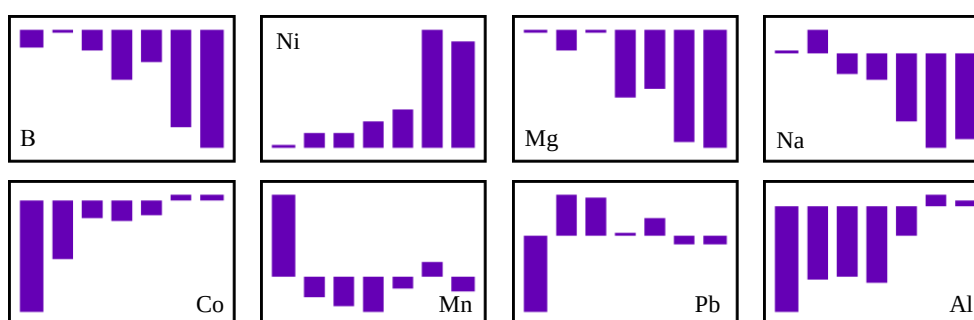


Рис. 5. Мини-диаграммы, на которых показано изменение относительной погрешности Δ для значений концентраций элементов при изменении фактора разбавления исходного раствора электролита № 2 – от 4000 до 50 раз (слева направо)

Из представленных на рис. 4 и 5 мини-диаграмм видно, что при исследовании электролита № 2 обнаружено, что для таких элементов, как B, Ni, Mg, Na, характерно увеличение значений относительного СКО и относительной погрешности Δ с уменьшением фактора разбавления, а для элементов Co, Mn, Pb, Al характерно уменьшение значений относительного СКО и относительной погрешности Δ с уменьшением фактора разбавления.

Выявленные факты, объясняются тем, что при разбавлении высококонцентрированных растворов как непосредственно солевой фон, так и влияние легкоионизируемых элементов Mg, K, Na на аналитический сигнал существенно уменьшается, поэтому относительная погрешность Δ и СКО имеют тенденцию к уменьшению при совместном определении таких элементов, как B, Ni, Mg, K, Na. В свою очередь в случае определения примесных содержаний Cr, Cu, Fe, Sn, Zn, Co, Mn, Pb, Al относительное СКО и относительная погрешность Δ существенно увеличиваются в связи с уменьшением их концентрации при сильном разбавлении исходных растворов. Поэтому в случае необходимости одновременного определения всей группы элементов (B, Ni, Mg, K, Na, B, Cr, Cu, Fe, Sn, Zn, Co, Mn, Pb, Al) можно использовать оптимальное разбавление исходного раствора (табл. 3) для исследуемых составов электролитов № 1 и № 2 – в 250–1000 раз. Если такая необходимость отсутствует, то определение макроэлементов исследуемых электролитов № 1 и № 2 допустимо при разбавлении в 500–4000 раз, а определение микропримесей – при разбавлении в 50–500 раз.

При определении серы и хлора методом МС ИСП использовано разбавление исходных растворов в 250 раз для электролитов № 1 и № 2 (табл. 9). При таком разбавлении обеспечивается снижение влияния солевого фона раствора электролитов, но при этом сохраняется приемлемый уровень аналитического сигнала для серы и хлора.

Таблица 9

Результаты определения серы и хлора методом МС ИСП из разбавления в 250 раз исходных растворов и рассчитанные концентрации сульфата и хлорида никеля

Условный номер состава электролита	Концентрация компонентов, мг/л			
	S	Cl	NiSO ₄ ·7H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O
№ 1	36041	–	315342	11170
№ 2	–	42542	210760	284943

В электролите № 1 методом ИСП МС определяли серу и по сере рассчитывали концентрацию сульфата никеля, а по разнице с общим содержанием никеля – концентрацию хлорида никеля.

В электролите № 2 методом ИСП МС определяли хлор и по хлору рассчитывали концентрацию хлорида никеля, а по разнице с общим содержанием никеля – концентрацию сульфата никеля.

При сравнении исходных данных из табл. 2 и полученных в ходе анализа и расчетов данных из табл. 9 видно, что концентрации сульфата и хлорида никеля по результатам анализа серы и хлора методом МС ИСП достаточно хорошо сходятся между собой, при этом результаты, полученные по разнице с общим содержанием никеля, имеют более существенные расхождения, что обусловлено суммированием погрешностей в ходе определения серы и общего содержания никеля или хлора и общего содержания никеля разными методами анализа. Следует отметить, что авторы данной работы не ставили целью подробное исследование определения серы и хлора в электролитах никелирования методом МС ИСП, что требует дополнительных исследований и отдельной публикации. В данной статье авторы показали возможности использования плазменных методов анализа при аналитическом контроле химического состава гальванических электролитов никелирования.

Заключения

Методами АЭС ИСП и МС ИСП проведен анализ модельных растворов электролитов для гальванического никелирования с концентрациями и компонентами, близкими для наиболее часто используемых в промышленности растворов. Проведено исследование метрологических характеристик при анализе разных разбавлений модельных растворов электролитов никелирования.

Показано, что в случае необходимости одновременного определения всей группы элементов (В, Ni, Mg, K, Na, В, Cr, Cu, Fe, Sn, Zn, Co, Mn, Pb, Al) можно использовать разбавление исходного раствора для исследуемых составов электролитов № 1 и № 2 – в 250–1000 раз. Если такая необходимость отсутствует, то определение макроэлементов исследуемых электролитов № 1 и № 2 допустимо при разбавлении в 500–4000 раз, а определение микропримесей – при разбавлении в 50–500 раз.

Проведено определение серы и хлора в растворах электролитов № 1 и № 2 методом МС ИСП при разбавлении исходного раствора в 250 раз.

Показано, что по сравнению с моноэлементными методами плазменные многоэлементные методы дают преимущество по продолжительности и трудоемкости анализа такого сложного и многокомпонентного объекта, как электролиты.

Список источников

1. Хмелева К.М., Козлов И.А., Никитин Я.Ю., Никифоров А.А. Современные тенденции защитных гальванических покрытий, работающих при повышенных температурах (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-75-86.
2. 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.
3. Скрябин В.А., Фомичев В.О. Особенности нанесения никелевых покрытий на детали из сталей и алюминиевых сплавов // Научные вести. 2020. № 1 (18). С. 116–119.
4. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В., Лещев К.А. Исследование структуры и свойств химического покрытия Ni–В // Труды ВИАМ. 2014. № 12. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-7-7.
5. Борисенко А.Б., Храмцов В.В., Немтинов В.А., Крылов А.В., Матрохин М.А. Разработка конструкции установки химического никелирования, функционирующей в составе гальванической линии // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2021. Т. 27. № 2. С. 275–284.
6. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И. Замена кадмия. Этап 2 – заключительный. Гальванотермическое покрытие системы «цинк–олово» – реальная альтернатива кадмиевому покрытию // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-59-66.
7. Абрамова М.Г. К вопросу о подтверждении идентичности механизма коррозионного разрушения алюминиевых сплавов (обзор). Часть 1. Атмосферная коррозия // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-86-94.
8. Абрамова М.Г. К вопросу о подтверждении идентичности механизма коррозионного разрушения алюминиевых сплавов (обзор). Часть 2. Коррозия в морской воде // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-95-103.
9. Чурилов Д.Г., Стекольников Ю.А., Арапов И.С. Восстановление деталей с применением комбинированных композиционных покрытий с дальнейшим упрочнением // Современные материалы, техника и технологии. 2021. № 1 (34). С. 52–58.
10. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
11. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Мин П.Г., Вадеев В.Е., Крамер В.В. Исследование и разработка технологических параметров плавки в вакууме коррозионностойких жаропрочных никелевых сплавов // Металлург. 2021. № 2. С. 62–67.
12. Никифоров А.А., Демин С.А., Хмелева К.М. Электрохимическая обработка деталей, полученных методом селективного лазерного сплавления // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-3-12.
13. Гончаров Б.Э., Сипатов А.М., Черкашнев Н.Н., Плескань А.Ю., Самохвалов Н.Ю., Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Солнцев Ст.С., Евдокимов С.А. Исследование высокотемпературной термостойкости антиокислительного покрытия для керамического композиционного материала с многослойной структурой // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 12.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-51-58.

14. Закирова Л.И., Лаптев А.Б. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 1. Морфология и коррозионная стойкость // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
15. Лаптев А.Б., Закирова Л.И., Деговец М.Л. Свойства защитных гальванических покрытий для замены кадмия на стальных крепежных деталях (обзор). Часть 2. Водородное охрупчивание и фрикционные характеристики // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 35–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-35-40.
16. Тихонов Р.Д. Электрохимическое осаждение сплава NiFe из концентрированного хлоридного электролита // *Нано- и микросистемная техника*. 2020. Т. 22. № 8. С. 422–433.
17. Севостьянов Н.В. Автоматизация выбора гальванического покрытия медь-никель и технологических параметров осаждения // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 4. С. 9–16.
18. Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г. Энергоэффективность процесса химического никелирования поверхностей // *Химическая технология*. 2020. Т. 21. № 10. С. 434–440.
19. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Фарафонов Д.П., Смирнова Т.Б. Особенности электролитического осаждения абразивно-износостойких покрытий на основе никеля // *Труды ВИАМ*. 2022. № 2 (108). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-99-110.
20. Смирнов Г.А. Контроль слоя никеля на металлизированной керамике // *Стекло и керамика*. 2021. № 5. С. 9–13.
21. Балюева Ю.А., Сосновская Н.Г., Розенцвейг И.Б. Блескообразующее действие трихлорэтиламидов с тиоамидными функциями в технологии электрохимического никелирования // *Современные технологии и научно-технический прогресс*. 2022. № 9. С. 11–12.
22. Бутрик Р.В., Грабельных В.А., Сосновская Н.Г., Корчевин Н.А. Изотиурониевые производные пиридина как блескообразующие добавки в процессе электрохимического никелирования // *Современные технологии и научно-технический прогресс*. 2021. № 8. С. 19–20.
23. Сосновская Н.Г., Истомина Н.В., Корчевин Н.А., Розенцвейг И.Б. Влияние строения органических добавок на формирование блестящих покрытий при электрохимическом никелировании // *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. Т. 35. № 5 (240). С. 54–56.
24. Соловьева И.А., Соловьев Д.С., Литовка Ю.В. Поиск силы тока и степени загрузки барабана для снижения неравномерности гальванического покрытия мелких деталей // *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии*. 2022. № 2 (58). С. 119–126.
25. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М.: Техносфера, 2006. 216 с.
26. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Контроль электролитов и покрытий. Л.: Машиностроение, 1985. 96 с.
27. Карпов Ю.А. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. С. 97–107.
28. Надеждина М.Е. Прогрессивные технологические процессы организации производства предприятий химической промышленности // *Ползуновский альманах*. 2020. № 1. С. 55–58.
29. Надеждина М.Е., Шинкевич А.И., Шинкевич М.В. Система мониторинга цифрового производства предприятия нефтехимической промышленности // *Компетентность*. 2021. № 7. С. 36–39.
30. Якимович П.В., Алексеев А.В. Анализ сточных вод методом ИСП-МС // *Металлург*. 2018. № 1. С. 13–18.
31. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 47 с.
32. Надеждина М.Е., Бобков В.И. Реализация принципов системного анализа химической технологии при переходе к индустрии 4.0 // *Дни студенческой науки: сб. науч. тр. III Междунар. студ. конф. Казань, 2020*. С. 366–369.
33. 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.

34. Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Летов А.Ф., Дворецков Р.М. Плазменные методы анализа элементного химического состава никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 483–497. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-483-497.

References

1. Khmeleva K.M., Kozlov I.A., Nikitin Ya.Yu., Nikiforov A.A. Modern trends of protective galvanic coatings working at high temperatures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 04, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-75-86.
2. Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Demin S.A., Chesnokov D.V. Protection against corrosion of carbon steel. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. S, pp. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.
3. Skryabin V.A., Fomichev V.O. Peculiarities of applying nickel coatings to parts made of steels and aluminum alloys. *Nauchnye vesti*, 2020, no. 1 (18), pp. 116–119.
4. Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Balahonov S.V., Leshhev K.A. Ni–B chemical coating's structure and properties investigation. *Trudy VIAM*, 2014, no. 12, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 16, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-7-7.
5. Borisenko A.B., Khramtsov V.V., Nemtinov V.A., Krylov A.V., Matrokhin M.A. Development of the design of a chemical nickel plating plant operating as part of a galvanic line. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2021, vol. 27, no. 2, pp. 275–284.
6. Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Zakirova L.I. Cadmium replacement. Stage 2 – final. Galvanic thermal coating of zinc–tin system – real alternative to cadmium plating. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-59-66.
7. Abramova M.G. Revisiting the confirmation of the identity of the corrosion destruction mechanism of aluminum alloys (review). Part 1. Atmospheric corrosion. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-86-94.
8. Abramova M.G. Revisiting the confirmation of the identity of the corrosion destruction mechanism of aluminum alloys (review). Part 2. Corrosion in sea water. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 20, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-95-103.
9. Churilov D.G., Stekolnikov Yu.A., Arapov I.S. Restoration of parts using combined composite coatings with further hardening. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2021, no. 1 (34), pp. 52–58.
10. Nochovnaya N.A., Bazyleva O.A., Kablov D.E., Panin P.V. *Intermetallic alloys based on titanium and nickel*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 308 p.
11. Kablov E.N., Sidorov V.V., Min P.G., Vadeev V.E., Kramer V.V. Research and development of technological parameters of vacuum melting of corrosion-resistant heat-resistant nickel alloys. *Metallurg*, 2021, no. 2, pp. 62–67.
12. Nikiforov A.A., Demin S.A., Khmeleva K.M. Electrochemical treatment of parts obtained by selective laser fusion. *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 25, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-3-12.
13. Goncharov B.E., Sipatov A.M., Cherkashneva N.N., Pleskan A.Yu., Samokhvalov N.Yu., Vaganova M.L., Sorokin O.Yu., Solntsev St.S., Evdokimov S.A. Studies of thermal shock resistance of an anti-oxidation coating for a multi-layered ceramic composite. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 12, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-51-58.
14. Zakirova L.I., Laptev A.B. Properties of protective electroplating coatings for replacement of cadmium on steel fixing parts (review). Part 1. Morphology and corrosion resistance. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 37–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-37-46.
15. Laptev A.B., Zakirova L.I., Degovets M.L. Properties of protective galvanic coatings for replacement of cadmium on steel fixing parts (review). Part 2. Hydrogen embrittlement and frictional characteristics. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 35–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-35-40.
16. Tikhonov R.D. Electrochemical deposition of NIFE alloy from concentrated chloride electrolyte. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, 2020, vol. 22, no. 8, pp. 422–433.
17. Sevostyanov N.V. Automation of the selection of copper-nickel plating and technological parameters of deposition. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2015, no. 4, pp. 9–16.

18. Skopintsev V.D., Vinokurov E.G. Energy efficiency of the process of chemical nickel plating of surfaces. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2020, vol. 21, no. 10, pp. 434–440.
19. Salakhova R.K., Tikhoobrazov A.B., Farafonov D.P., Smirnova T.B. Features of electrolytic deposition of abrasive-wear-resistant nickel-based coatings. *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 26, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-99-110.
20. Smirnov G.A. Nickel layer control on metallized ceramics. *Steklo i keramika*, 2021, no. 5, pp. 9–13.
21. Balyueva Yu.A., Sosnovskaya N.G., Rozentsveig I.B. Shine-forming action of trichloroethylamides with thioamide functions in the technology of electrochemical nickel plating. *Sovremennye tekhnologii i nauchno-tekhnicheskii progress*, 2022, no. 9, pp. 11–12.
22. Butrik R.V., Grabelnykh V.A., Sosnovskaya N.G., Korchevin N.A. Isothiuronium derivatives of pyridine as brightening additives in electrochemical nickel plating. *Sovremennye tekhnologii i nauchno-tekhnicheskii progress*, 2021, no. 8, pp. 19–20.
23. Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., Korchevin N.A., Rozentsveig I.B. Influence of the structure of organic additives on the formation of shiny coatings during electrochemical nickel plating. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2021, vol. 35, no. 5 (240), pp. 54–56.
24. Soloveva I.A., Solovev D.S., Litovka Yu.V. Search for the current strength and degree of loading of the drum to reduce the unevenness of the galvanic coating of small parts. *Prikladnyi zhurnal: upravleniye i vysokie tekhnologii*, 2022, no. 2 (58), pp. 119–126.
25. Hamburg Yu.D. *Galvanic coatings. Application guide*. Moscow: Technosfera, 2006, 216 p.
26. Vyacheslavov P.M., Shmeleva N.M. *Control of electrolytes and coatings*. Leningrad: Mashinostroenie, 1985. 96 p.
27. Karpov Yu.A. *Analytical control of metallurgical production*. Moscow: Metallurgiya, 1995, pp. 97–107.
28. Nadezhkina M.E. Progressive technological processes of organization of production of enterprises of the chemical industry. *Polzunovskiy almanakh*, 2020, no. 1, pp. 55–58.
29. Nadezhkina M.E., Shinkevich A.I., Shinkevich M.V. Monitoring system for digital production of an enterprise of the petrochemical industry. *Competence*, 2021, no. 7, pp. 36–39.
30. Yakimovich P.V., Alekseev A.V. Wastewater analysis by ICP-MS. *Metallurg*, 2018, no. 1, pp. 13–18.
31. Garmash A.V., Sorokina N.M. *Metrological bases of analytical chemistry*. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2012, 47 p.
32. Nadezhkina M.E., Bobkov V.I. Implementation of the principles of system analysis of chemical technology in the transition to industry 4.0. *Days of Student Science: collection of sci. Works of III Intern. stud. conf. Kazan*, 2020, pp. 366–369.
33. 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 tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
34. Karachevtsev F.N., Alekseev A.V., Letov A.F., Dvoretsov R.M. Plasma methods of nickel alloys elemental chemical composition analysis. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2017, no. S, pp. 483–497. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-483-497.

Информация об авторах

Дворецков Роман Михайлович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Карачевцев Федор Николаевич, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Демин Семен Анатольевич, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Roman M. Dvoretsov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Fedor N. Karachevtsev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Simeon A. Demin, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.07.2022; получена после доработки 17.11.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 25.11.2022.
The article was submitted 18.07.2022; received in revised form 17.11.2022; approved and accepted for publication after reviewing 25.11.2022.

Научная статья

УДК 539.32:620.179.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-132-144

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ Часть 2. Сравнение результатов натурных и лабораторных испытаний

В.О. Старцев¹, А.М. Варданын¹

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

Аннотация. Во втором разделе статьи представлены результаты исследований коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) углепластика на основе цианэфирного связующего ВСЦ-14, экспонированного 24 мес в условиях умеренно холодного климата и в лабораторных имитационных условиях. Изучены два варианта натурных климатических испытаний: стандартное экспонирование на открытом атмосферном стенде и экспонирование с сочетанием термоциклов, имитирующих режим взлета и посадки самолета. Для выяснения причин изменения КЛТР анализируются результаты измерений пределов прочности при сжатии и растяжении, а также температуры стеклования связующего ВСЦ-14.

Ключевые слова: углеродное волокно, цианэфирное связующее, углепластик, коэффициент линейного теплового расширения, прочность, климатическое старение, термоциклы, доотверждение, деструкция, микротрещины

Для цитирования: Старцев В.О., Варданын А.М. Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 2. Сравнение результатов натурных и лабораторных испытаний // Труды ВИАМ. 2023. № 3 (121). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-132-144.

Scientific article

INFLUENCE OF EXTERNAL INFLUENCES ON THE COEFFICIENT OF LINEAR THERMAL EXPANSION OF CARBON FIBER PLASTICS Part 2. Comparison of the results of full-scale and laboratory climatic tests

V.O. Startsev¹, A.M. Vardanyan¹

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 second section of the article presents the results of studies of the coefficient of linear thermal expansion (CLTE) of carbon fiber reinforced plastic based on the cyanoether binder VSC-14, exposed for 24 months in a moderately cold climate and laboratory simulation conditions. Two variants of full-scale climatic tests were studied: standard exposure on an open atmospheric stand and exposure with a combination of thermal cycles simulating the mode of takeoff and landing of an aircraft. To find out the reasons for the change in the CLTE, the results of measurements of the compressive and tensile strengths, as well as the glass transition temperature of the binder VSC-14, are analyzed.

Keywords: carbon fiber, cyanoether binder, carbon plastic, coefficient of linear thermal expansion, strength, climatic aging, thermal cycles, post-curing, destruction, microcracks

For citation: Startsev V.O., Vardanyan A.M. Influence of external influences on the coefficient linear thermal expansion of carbon fiber plastics. Part 2. Comparison of the results of full-scale and laboratory climatic tests. *Trudy VIAM*, 2023, no. 3 (121), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-3-132-144.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 2 (120), 2023.

Введение

Самым распространенным и сложным по разнообразию внешних воздействий на материалы является сочетание суточных и сезонных температурно-влажностных циклов, ультрафиолетовой радиации Солнца, осадков в открытых климатических условиях. Пребывание полимерных композиционных материалов (ПКМ) на земной поверхности вызывает их старение, которое характеризуется изменениями их механических показателей R : пределов прочности и модулей упругости при растяжении (σ_b , E_t), сжатии (σ_c , E_c), изгибе (σ_b , E_b) и межслойном сдвиге (τ , G) [1].

Среди разнообразных ПКМ особое внимание уделяется изучению свойств углепластиков авиационного и космического назначения [2]. В научно-технической литературе представлена обширная информация об изменении показателей R углепластиков при влагонасыщении [3, 4], термоциклировании [5–7], действии ультрафиолетовой радиации [8], экспонировании в условиях открытого космоса [9, 10] и в натуральных климатических условиях [11–13], а также при комплексном воздействии внешней среды и механических нагрузок [14–16]. Анализ кинетических зависимостей показателей R является надежной основой для выявления значимости воздействия агрессивных факторов и прогнозирования безопасной эксплуатации ПКМ [17]. При выборе параметров R следует отдавать предпочтение показателям, измеряемым с наименьшими коэффициентами вариации, как это было использовано при исследовании твердости [18].

В настоящее время создано большое количество полимерных связующих, используемых для получения углепластиков [19]. Среди них большой интерес вызывают связующие на основе циановых эфиров марок ВСТ-1208, ВСЦ-14, ВСТ-1210 и др. [20]. Цианэфирные углепластики обладают преимуществами перед другими ПКМ по высокой теплостойкости, низкому влагопоглощению, возможности получения конструкционных материалов при использовании однонаправленных углеродных лент, двуправленных и мультиаксиальных тканей с хорошим комплексом показателей R для размеростабильных конструктивных элементов, пригодных для работы в широком интервале температур.

Например, углепластик марки ВКУ-27л на основе полициануратного расплавно-го связующего ВСТ-1208, отвержденный при температуре 180 °С, характеризуется низким влагопоглощением [21]. Однако сорбция даже небольшого количества влаги (0,6 %) вызывает значительное пластифицирующее воздействие – уменьшение значения σ_c на 12 % [21]. При натуральных климатических испытаниях в умеренно теплом климате плит из углепластика ВКУ-27л с исходной величиной $\sigma_b = 1570$ МПа после 3 мес экспонирования определено возрастание значений σ_b на 15 % [22], объясненное потерей сорбированной влаги при экспонировании в летний период. Поэтому для выявления роли пластифицирующего воздействия влаги, накопленной во время климатических испытаний, показатели свойств ПКМ на цианэфирных связующих определяют методами динамического механического анализа (ДМА) и термомеханического анализа (ТМА) на образцах, вырезанных из пластин после съема с испытаний без дополнительной обработки (в «мгновенном» состоянии) и после высушивания при температуре 60 °С до стабилизации массы [23, 24]. Для определения необратимых изменений механических свойств углепластиков (прочностных показателей σ_c и σ_b) на различных этапах климатического старения необходимо использовать полностью высушенные образцы.

Цель второй части данной статьи – получение обоснованных заключений о влиянии климатического старения на коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) углепластика на основе цианэфирного связующего марки ВСЦ-14 [20] и углеродной ткани саржевого плетения марки ВТкУ-2.200 [22]. Необходимо принять во внимание, что молекулярная подвижность и релаксационные процессы в полимерных матрицах ПКМ зависят от типа армирующего наполнителя [25]. Для того чтобы

повысить чувствительность показателей термического расширения к физическому старению, деструкции, пластификации, доотверждению и другим физико-химическим превращениям при климатических воздействиях, целесообразно измерить значения КЛТР (α_3) в направлении, перпендикулярном плоскости армирования. Причина такого предпочтения очевидна: углеродная ткань саржевого плетения ВТкУ-2.200 [26] с одинаковым количеством нитей по основе и утку углеродного волокна обеспечивает значения КЛТР в направлении, совпадающем с направлением волокон в плоскости армирования (α_1), и в трансверсальном направлении (α_2), т. е. перпендикулярно направлению волокон в плоскости армирования, на уровне $\pm 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [22]. По данным работы [26] значения α_3 в стеклообразном состоянии связующего ВСЦ-14 составляют $(35 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, аналогично результатам измерений КЛТР углепластика КМУ-4л на основе углеродной ленты ЛУ-П со схемой армирования [0; 90] и модифицированного эпоксидного связующего ЭНФБ-2 [27].

Материалы и методы

Одной из причин выбора для исследований углепластика на основе цианэфирного связующего ВСЦ-14 и углеродной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 [22] являлась высокая температура отверждения 230°C [20, 22]. В полученных плитах углепластика даже при комнатной температуре сохранялся высокий уровень внутренних напряжений, которые могут оказаться важной причиной необратимых изменений механических показателей R и значений КЛТР композиционного материала в климатических условиях [28].

В полученном углепластике уровень растягивающих внутренних напряжений полимерной матрицы в направлении армирования σ_{mL} можно оценить по упрощенному соотношению [28]

$$\sigma_{mL} = -E_m \alpha_m (T - T_0), \quad (1)$$

где E_m – модуль упругости связующего; α_m – КЛТР связующего; T – температура измерений; T_0 – температура отверждения. Для исследуемого углепластика $E_m = 3,5 \text{ МПа}$, $\alpha_m = 65 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $T_0 = 230^\circ\text{C}$. Следовательно, даже при комнатной температуре σ_{mL} достигает 27 МПа , что составляет $\sim 40\%$ от величины τ для углепластика системы «углеродная ткань ВТкУ-2.200–цианэфирное связующее» [29].

Климатическое старение углепластика осуществляли по трем вариантам. Во-первых, плиты материала экспонировали на открытом стенде в условиях умеренно холодного климата в течение 24 мес. Среднегодовые показатели условий экспонирования представлены в работе [23]. Во-вторых, экспонирование на стендах сопровождалось дополнительным термоциклированием, имитирующим режим взлета и посадки самолета: 5 раз в неделю плиты снимали с атмосферного стенда и выдерживали 1 ч в камере холода при температуре -60°C , а затем переносили на 1 ч в камеру тепла, нагретую до температуры 65°C , по аналогии с работой [30]. В-третьих, материал подвергали лабораторным имитационным испытаниям. Для имитации 12 мес пребывания в условиях умеренно холодного климата углепластик последовательно подвергали: выдержке при температуре 55°C и относительной влажности воздуха 93% в течение 7 сут (ГОСТ Р 51369–99); выдержке при температуре -60°C в течение 6 ч (ГОСТ 9.707–81); перепадам температуры с переходом через 0°C (ГОСТ 9.707–81) в количестве 56 циклов (в течение 112 ч); ультрафиолетовому облучению (ГОСТ Р 51370–99) в течение 37 сут при интегральной плотности потока излучения 1120 Вт/м^2 и плотности потока излучения 65 Вт/м^2 в интервале длин волн $300\text{--}400 \text{ нм}$ при температуре черного тела 70°C .

Второй вариант испытаний представлял особый интерес для выявления возможных изменений значений КЛТР при старении углепластика, так как при минимальной

температуре термоцикла скачки внутренних напряжений, рассчитанные по формуле (1), достигают 67 МПа и увеличивают вероятность накопления микротрещин. По данным работы [31] при термоциклировании увлажненного углепластика марки Т300/5209 по режиму от -54 до $+70$ и $+93$ °С значение показателя τ уменьшилось на 39 % из-за набухания и образования поперечных микротрещин. Представляло интерес проследить, насколько при этом изменится КЛТР аналогичного материала. За 24 мес испытаний проведено 480 термоциклов, что в 5 раз превосходит аналогичное число в работах [31, 32] и совпадает с числом термоциклов в работах [33, 34].

Измерения значений КЛТР в направлении, перпендикулярном плоскости армирования (α_3), проводили на термомеханическом анализаторе в интервале температур от 20 до 220 °С. Для повышения достоверности результатов все измерения выполняли на пяти параллельных образцах углепластика каждой модификации в исходном состоянии и после каждого срока выдержки в климатических условиях. Методика измерений рассмотрена в работе [26]. Теоретическое значение показателя α_3 рассчитано по формуле [35]

$$\alpha_3 = \alpha_{fH} \sqrt{V_f} + \alpha_m (1 - \sqrt{V_f}) \left(1 + V_f v_m \frac{E_{fH}}{E_m} \right), \quad (2)$$

где E – модуль упругости; V – относительное объемное содержание; индексы f и m относятся к наполнителю и полимерной матрице соответственно; индекс H показывает трансверсальное направление; v – коэффициент Пуассона.

Используя значения модуля упругости углепластика в направлении армирования $E_1 = 70$ ГПа [26] при $\alpha_{fH} = 26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [36] и $\alpha_m = 60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37], $V_f = 0,5$ и $v_m = 0,33$, из соотношения (2) получаем $\alpha_3 = 36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Это с точностью до 5 % совпадает со значением КЛТР, экспериментально измеренным в работе [26].

Измерение пределов прочности при сжатии σ_c и изгибе σ_b выполнено по ГОСТ 25.602–84 и ГОСТ 25.604–84. Для исключения обратимого воздействия влаги образцы углепластика перед измерениями прочностных показателей высушивали до стабилизации массы при температуре 60 °С. Температуру стеклования T_g связующего ВСЦ-14 в составе углепластика определяли методом ДМА по температуре максимума динамического модуля потерь E'' , по аналогии с работой [38].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 изображена температурная зависимость динамического модуля потерь E'' углепластика ВТКУ-2.200/ВСЦ-14 в исходном состоянии.

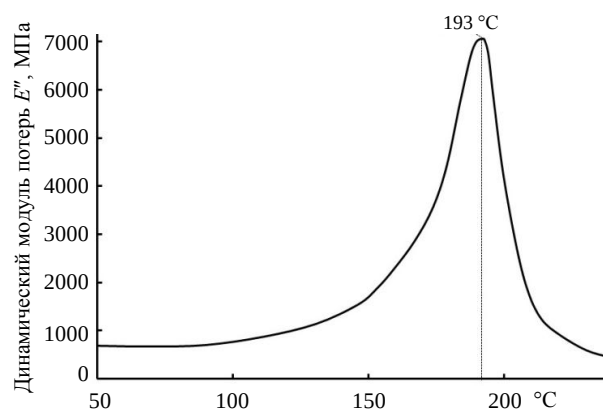


Рис. 1. Температурная зависимость динамического модуля потерь при переходе цианэфирной матрицы углепластика ВТКУ-2.200/ВСЦ-14 из стеклообразного в высокоэластическое состояние

Эта зависимость позволяет определить температуру стеклования T_g связующего ВСЦ-14 в составе углепластика по положению максимума параметра E'' при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние [38].

Для большей достоверности ДМА-измерения выполнены на пяти параллельных образцах как в исходном состоянии, так и после 3, 6, 9, 12, 18 и 24 мес натуральных испытаний, а также после имитации 12 и 24 мес старения в лабораторных условиях. Значения температуры T_g хорошо воспроизводятся – в исходном состоянии $T_g = 192,8 \pm 1,2$ °С.

На рис. 2 показаны температурные зависимости относительного термического расширения dH/H_0 пяти исходных образцов углепластика в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, где H_0 – толщина образца при комнатной температуре; H – толщина образца при произвольной температуре T в интервале от -20 до $+220$ °С; dH – изменение толщины образца при изменении температуры T на 1 °С. Линии данных зависимостей почти совпадают в интервале температур от -20 до $+100$ °С, но увеличивают разброс при температуре 220 °С – до $\pm 3 \cdot 10^{-3}$.

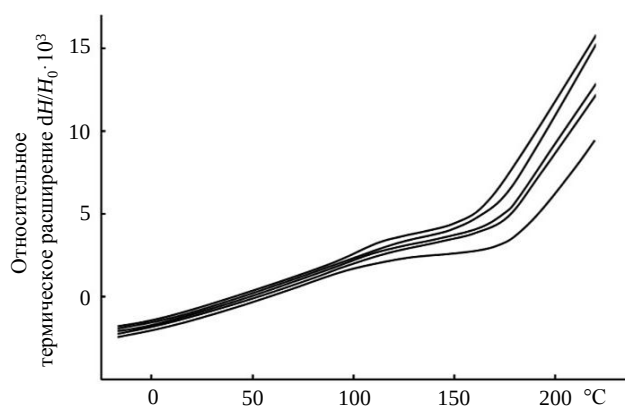


Рис. 2. Температурные зависимости относительного термического расширения пяти параллельных образцов углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14

Средние значения КЛТР пяти параллельных исходных образцов, вычисленные при постоянном давлении p как

$$\alpha_3 = \frac{1}{H} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p, \quad (3)$$

сопоставлены в табл. 1. Стандартные отклонения не превышают 10 % от вычисленных показателей α_3 .

Таблица 1

Средние значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) исходных образцов углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14

Температура T_i , °С	КЛТР: $\alpha_3 \cdot 10^6$ K ⁻¹ в интервале температур от -20 °С до T_i для образцов					Среднее арифметическое значение $\alpha_3 \cdot 10^6$ K ⁻¹	Стандартное отклонение, $S \cdot 10^6$ K ⁻¹
	1	2	3	4	5		
-20	28,3	25,2	29,0	32,2	25,6	28,1	2,8
0	30,7	32,3	33,0	33,8	27,2	31,4	2,6
50	32,7	35,3	37,0	35,3	32,1	34,5	2,0
100	36,1	40,0	41,4	40,0	36,5	37,8	3,2

Усредненные значения параметра α_3 для всей совокупности экспонированных образцов углепластика представлены в табл. 2, в которой помещены усредненные значения температуры T_g с отклонениями до 1,5 °С, а также пределы прочности при сжатии σ_c и изгибе σ_b для высушенных образцов.

Таблица 2

**Влияние условий и продолжительности климатических испытаний
на коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР),
прочность и температуру стеклования углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14**

Продолжи- тельность ис- пытаний, мес	КЛТР: $\alpha_3 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ в интер- вале температур, °С		Пределы прочности образцов, высу- шенных после экспонирования, МПа		Температура стеклования T_g , °С
	-20÷+100	170÷220	при сжатии σ_c	при изгибе σ_b	
0	38	140	645	1068	193
3	38/40	120/85	674/774	1080/1074	203/209
6	37 /42	170 /150	700/787	1100/1148	202/203
9	41/45	220/220	750/763	1100/1114	195/204
12	42/45	240/225	768/712	1050/1081	195/198
18	46/39	250/270	765/520	956/837	195/194
24	47/33	270/330	433/399	857/655	195/191
Имитация 12	38	170	631	1097	207
Имитация 24	46	230	598	898	201

Примечание. В числителе – при натурном экспонировании, в знаменателе – при натурном экспонировании + термоциклировании.

Результаты, суммированные в табл. 2, позволяют получить заключения об особенностях и причинах изменения значений КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 при всех изученных вариантах климатического воздействия.

Экспонирование в условиях умеренно холодного климата

Проанализируем основные эффекты изменения значений КЛТР для углепластика в стеклообразном состоянии связующего ВСЦ-14 (в интервале температур: -20÷+100 °С) и при переходе в высокоэластическое состояние (в интервале температур: 170÷220 °С) при экспонировании в климатических условиях (табл. 2). В течение 6 мес натурного экспонирования показатель α_3 при температуре $T < T_g$ сохраняет исходное значение $38 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, после чего монотонно возрастает до $47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при достижении 24 мес испытаний. Отмеченное возрастание составляет 24 % и намного превосходит возможную погрешность определения α_3 . Подобное, но более существенное возрастание α_3 обнаружено при температуре $T > T_g$ – в 1,9 раза. После экспонирования в течение 3 мес происходит снижение значений КЛТР – со $140 \cdot 10^{-6}$ до $120 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (на 9 %).

Экспериментально установлено, что в условиях умеренно холодного климата в течение первых 3–12 мес экспонирования прочностные показатели возрастают (σ_b – незначительно, а σ_c – на 20 %), после чего необратимо уменьшаются – соответственно на 20 и 33 % после 24 мес экспозиции. Подобное экстремальное изменение показателей R углепластиков отмечалось в работах [22–24, 39]. Можно полагать, что в открытых климатических условиях в первые месяцы воздействия преобладают эффекты доотверждения связующего, а в течение 12–24 мес доминируют деструктивные процессы. Это заключение подтверждается экстремальным изменением температуры стеклования связующего: увеличение на 9–10 °С из-за доотверждения и последующее снижение на 7 °С вследствие деструкции.

Вероятными причинами уменьшения значений КЛТР в стеклообразном состоянии связующего и при температуре $T > T_g$ в первые месяцы экспонирования являются структурная релаксация [40] и доотверждение, сопровождающееся возрастанием температуры T_g и плотности сшивки [41–43]. Возрастание значений КЛТР при продолжении экспонирования вызвано деструкцией, преобладающей над сшивкой, которая снижает температуру стеклования, плотность пространственной сетки и позволяет достичь лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, как это показано в работе [44].

Экспонирование в условиях умеренно холодного климата с наложением термоциклов

Сочетание натурального экспонирования и термоциклов, имитирующих взлет и посадку самолета, существенно изменило старение углепластика. В стеклообразном состоянии связующего значения КЛТР возрастали до 12 мес выдержки, после чего стали уменьшаться и оказались на 13 % меньше исходного значения (табл. 2). При температуре $T > T_g$ также выявлено снижение параметра α_3 со $140 \cdot 10^{-6}$ до $85 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (на 39 %) с последующим увеличением в 2,4 раза после 24 мес испытаний.

Прочностные показатели изменялись экстремально – увеличиваясь до 9–12 мес старения. После 24 мес выдержки показатели R уменьшились значительно: σ_b – на 39 %, а σ_c – на 38 %.

За первые 3 мес совместного воздействия климата и термоциклов достигнуто самое высокое значение температуры $T_g = 209^\circ\text{C}$. После этого температура стеклования стала снижаться и оказалась на 2°C меньше своего исходного состояния.

Указанные изменения перечисленных показателей отражают более существенный уровень старения углепластика. В дополнение к причинам, вызывающим рассмотренное ранее изменение значений КЛТР при простом экспонировании, необходимо отметить действие скачков внутренних напряжений, вызванных термоциклами [28]. Многократно повторяющиеся скачки внутренних напряжений вызывают образование микротрещин и снижение значений КЛТР в стеклообразном состоянии термореактивных связующих [45–47]. Этому способствует солнечное ультрафиолетовое облучение, которое активизирует возникновение микротрещин и снижение механических показателей R [48, 49].

Лабораторные имитационные климатические испытания

После имитационных испытаний, моделирующих 12 мес пребывания углепластика в умеренно холодном климате, значения КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 в стеклообразном состоянии остались на уровне исходного значения. Имитационные испытания 24 мес натурального климатического воздействия повысили значения КЛТР до $47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что соответствует величине этого показателя после 24 мес натуральных испытаний. При температуре $T > T_g$ также сохранилась тенденция возрастания показателя α_3 .

В результате имитационных испытаний выявилась тенденция к уменьшению показателей R (табл. 2). Это доказывает доминирование процессов деструкции, характерных для углепластика при натурном экспонировании. Однако показатель σ_c после имитации 24 мес старения уменьшился только на 8 %, тогда как после реального натурального экспонирования – на 33 %. После имитационных испытаний показатель σ_b также уменьшается, но в меньшей пропорции, чем при реальном климатическом воздействии.

Вероятной причиной снижения эффекта старения углепластика при имитационных испытаниях является достижение более высокой степени отверждения цианэфирного связующего. Это предположение подтверждается более высоким значением температуры $T_g = 207^\circ\text{C}$ после имитации 12 мес старения.

Можно утверждать, что имитационные испытания хорошо воспроизводят физико-химические превращения в полимерной матрице углепластика, выявленные при натуральных испытаниях, с тем отличием, что доотверждение в более высокой степени компенсирует деструктивные процессы.

Таким образом, при натуральных и имитационных испытаниях эффекты изменения значений КЛТР для углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 практически одинаковы из-за воспроизведения механизма климатического старения. Деструкция, преобладающая над сшивкой при имитации 24 мес натурального климатического воздействия, снижает плотность сшивки и позволяет достичь лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, как это показано для углепластика в процессе экспонирования в условиях умеренно холодного климата.

Заключения

На основании измерений температуры стеклования и пределов прочности при сжатии и изгибе углепластика на основе цианэфирного связующего ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 получены доказательства доотверждения связующего при 3–12 мес экспонирования материала в условиях умеренно холодного климата. При продолжении экспонирования до 24 мес преобладающим эффектом является деструкция связующего.

Сочетание натурального экспонирования и термоциклов, имитирующих взлет и посадку самолета, существенно усиливает старение углепластика из-за скачков внутренних напряжений и образования микротрещин.

Климатические имитационные лабораторные испытания хорошо воспроизводят физико-химические превращения в полимерной матрице углепластика, выявленные при натуральных испытаниях, и обеспечивают более глубокое доотверждение связующего.

Коэффициент линейного теплового расширения исследованного углепластика в направлении, перпендикулярном плоскости армирования, чувствителен к физико-химическим и структурным превращениям, возникающим при климатических воздействиях на этот материал. Причинами уменьшения значений КЛТР в стеклообразном состоянии связующего и при температуре $T > T_g$ в первые месяцы экспонирования являются структурная релаксация и доотверждение связующего, сопровождающееся возрастанием температуры стеклования и густоты сшивки.

Возрастание значений КЛТР при продолжении экспонирования вызвано деструкцией, преобладающей над сшивкой, которая снижает температуру стеклования, густоту пространственной сетки и позволяет достичь лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном и высокоэластическом состояниях.

Снижение значений КЛТР в стеклообразном состоянии связующего при сочетании климатического экспонирования и термоциклов обусловлено образованием микротрещин под воздействием многократных скачков внутренних напряжений.

Анализ изменения значений КЛТР дает дополнительную информацию для выявления механизмов климатического старения углепластиков.

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

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. Irving P., Soutis C. *Polymer composites in the aerospace industry* // *Polymer Composites in the Aerospace Industry*. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2019. 688 p.
3. Charitidis P.J. Criteria for the selection of carbon fiber composite materials for fighter aircraft // *Advances in Materials Science and Engineering: An International Journal (MSEJ)*. 2018. Vol. 5. No. 2/3/4. P. 1–13.
4. Shetty K., Bojja R., Srihari S. Effect of hygrothermal aging on the mechanical properties of IMA/M21E aircraft-grade CFRP composite // *Advanced Composites Letters*. 2020. Vol. 29. P. 1–9.
5. Iijima N., Katogi H., Takemura K. Effect of Thermal Cycling after Water Absorption on Flexural Property of CFRP // *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1110. P. 19–22.
6. Cinquin J., Medda B. Influence of laminate thickness on composite durability for long term utilisation at intermediate temperature (100–150 °C) // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. No. 9. P. 1432–1436.

7. Jedidi J., Jacquemin F., Vautrin A. Accelerated hydrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates // *Composites. Part A*. 2006. Vol. 37. P. 636–645.
8. Kumar B.G., Singh R.P., Nakamura T. Degradation of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation // *Journal of Composite Materials*. 2002. Vol. 36. No. 24. P. 2713–2733.
9. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Свойства полимерных композиционных материалов после воздействия открытого космоса на околоземных орбитах // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. № 10. С. 2–9.
10. Старцев О.В., Никишин Е.Ф. Старение полимерных композитных материалов в условиях открытого космоса // *Механика композитных материалов*. 1993. № 4. С. 457–467.
11. Dexter H.B. Long-term environmental effects and flight service evaluation of composite materials. NASA Technical Report TM-89067, 1987. 188 p.
12. Startsev O.V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix. 2. Effects of weathering in humid subtropical climate // *Mechanics of Composite Materials*. 1985. Vol. 20. No. 4. P. 406–409.
13. Tian W., Hodgkin J. Long-term aging in a commercial aerospace composite sample: Chemical and physical changes // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. Vol. 115. No. 5. P. 2981–2985.
14. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К. Влияние климатических факторов и механического нагружения на свойства углепластика на эпоксидном связующем // *Пластические массы*. 2012. № 2. С. 3–7.
15. Kafodya I., Xian G., Li H. Durability study of pultruded CFRP plates immersed in water and seawater under sustained bending: Water uptake and effects on the mechanical properties // *Composites. Part B: Engineering*. 2015. Vol. 70. P. 138–148.
16. Старцев О.В., Лебедев М.П., Блазнов А.Н. Старение полимерных композиционных материалов в нагруженном состоянии (окончание) // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. № 11. С. 2–12.
17. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. No. 4. P. 323–329.
18. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 3. С. 16–19.
19. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов. М.: ВИАМ, 2021. 528 с.
20. 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.
21. Мишуров К.С., Павловский К.А., Имаметдинов 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: 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.
22. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю., Гуляев А.И., Абрамов Д.В. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах // *Материаловедение*. 2017. № 2. С. 3–9.
23. 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: 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
24. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // *Труды ВИАМ*. 2021. № 5 (99). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
25. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler // *Mechanics of Composite Materials*. 1984. Vol. 20. No. 3. P. 271–274.
26. Старцев В.О., Николаев Е.В., Варданян А.М., Нечаев А.А. Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112.

27. Старцев О.В., Курс И.С., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Термическое расширение углепластика КМУ-4л после 12 лет экспонирования в условиях открытого космоса // Вопросы материаловедения. 2013. № 4 (76). С. 77–85.
28. Лебедев М.П., Старцев О.В., Петров М.Г., Копырин М.М. Образование микротрещин при климатическом старении полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 4. С. 2–11.
29. Сидорина А.И., Сафронов А.М., Куцевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
30. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
31. Crossman F.W., Mauri R.E., Warren W.J. Hygrothermal damage mechanisms in graphite-epoxy composites // NASA Contractor Reports. 1979. No. 3189. 157 p.
32. Asai S., Goto K., Yoneyama S., Arikawa S., Kobayashi S. Effect of space environment on thermal and mechanical properties of CFRP // ICCM International Conferences on Composite Materials. 2015. Vol. 2015. Art. 43-16-2.
33. Herakovich C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading // Engineering Fracture Mechanics. 1986. Vol. 25. No. 5–6. P. 779–791.
34. Lafarie-Frenot M., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling // Composites Science and Technology. 2004. Vol. 64. No. 10–11. P. 1725–1735.
35. Bowles D.E., Tompkins S.S. Prediction of Coefficients of Thermal Expansion for Unidirectional Composites // Journal of Composite Materials. 1989. Vol. 23. No. 4. P. 370–388.
36. Rogers K.F., Kingston-Lee D.M., Phillips L.N. et al. The thermal expansion of carbon-fibre reinforced plastics // Journal of Materials Science. 1981. Vol. 16. No. 10. P. 2803–2818.
37. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 3. Расчет энергии активации и теплового ресурса полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. 2016. № 5 (41). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.
38. 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.
39. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.Н. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего // Труды ВИАМ. 2021. № 3 (97). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-128-136.
40. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites // Epoxy Resins and Composites. Berlin, 1986. P. 125–171.
41. Inamdar A., Yang Y.H., Prisacaru A. et al. High temperature aging of epoxy-based molding compound and its effect on mechanical behavior of molded electronic package // Polymer Degradation and Stability. 2021. Vol. 188. Art. 109572.
42. Ogata M., Kinjo N., Kawata T. Effects of crosslinking on physical properties of phenol-formaldehyde novolac cured epoxy resins // Journal of Applied Polymer Science. 1993. Vol. 48. No. 4. P. 583–601.
43. Хамидулин О.Л., Мадиярова Г.И., Резвых А.В. и др. Сравнительный анализ термического расширения и теплоемкости полимеров на основе ряда эпоксисоволачных смол в широком диапазоне температур // Вестник технологического университета. 2021. Т. 24. С. 40–44.
44. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite // Polymer Degradation and Stability. 1999. Vol. 63. No. 3. P. 353–358.

45. Мараховский П.С., Мальцева Е.Ю., Баринов Д.Я., Зуев А.В., Смирнов М.В. Опыт измерения температурного коэффициента линейного расширения комбинированных шнуров из органических и стеклянных нитей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 82–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-82-87.
46. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption // *Composite Structures*. 2019. Vol. 207. P. 81–92.
47. 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.
48. Shi Z., Zou C., Zhou F., Zhao J. Analysis of the Mechanical Properties and Damage Mechanism of Carbon Fiber/Epoxy Composites under UV Aging // *Materials*. 2022. Vol. 15. No. 8. P. 2919.
49. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.

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. Irving P., Soutis C. Polymer composites in the aerospace industry. *Polymer Composites in the Aerospace Industry*. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2019, 688 p.
3. Charitidis P.J. Criteria for the selection of carbon fiber composite materials for fighter aircraft. *Advances in Materials Science and Engineering: An International Journal (MSEJ)*, 2018, vol. 5, no. 2/3/4, pp. 1–13.
4. Shetty K., Bojja R., Srihari S. Effect of hygrothermal aging on the mechanical properties of IMA/M21E aircraft-grade CFRP composite. *Advanced Composites Letters*, 2020, vol. 29, pp. 1–9.
5. Iijima N., Katogi H., Takemura K. Effect of Thermal Cycling after Water Absorption on Flexural Property of CFRP. *Advanced Materials Research*, 2015, vol. 1110, pp. 19–22.
6. Cinquin J., Medda B. Influence of laminate thickness on composite durability for long term utilisation at intermediate temperature (100–150 °C). *Composites Science and Technology*, 2009, vol. 69, no. 9, pp. 1432–1436.
7. Jedidi J., Jacquemin F., Vautrin A. Accelerated hydrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates. *Composites. Part A*, 2006, vol. 37, pp. 636–645.
8. Kumar B.G., Singh R.P., Nakamura T. Degradation of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation. *Journal of Composite Materials*, 2002, vol. 36, no. 24, pp. 2713–2733.
9. Kablov E.N., Startsev O.V., Deev I.S., Nikishin E.F. Properties of polymer composite materials after exposure to open space in near-Earth orbits. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2012, no. 10, pp. 2–9.
10. Startsev O.V., Nikishin E.F. Aging of polymer composite materials in open space. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 1993, no. 4, pp. 457–467.
11. Dexter H.B. Long-term environmental effects and flight service evaluation of composite materials. *NASA Technical Report TM-89067*, 1987, 188 p.
12. Startsev O.V., Mashinskaya G.P., Yartsev V.A. Molecular mobility and relaxation processes in an epoxy matrix. 2. Effects of weathering in humid subtropical climate. *Mechanics of Composite Materials*, 1985, vol. 20, no. 4, pp. 406–409.
13. Tian W., Hodgkin J. Long-term aging in a commercial aerospace composite sample: Chemical and physical changes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 115, no. 5, pp. 2981–2985.
14. Kirillov V.N., Efimov V.A., Shvedkova A.K. Influence of climatic factors and mechanical loading on the properties of carbon fiber reinforced plastic with epoxy binder. *Plasticheskiye massy*, 2012, no. 2, pp. 3–7.
15. Kafodya I., Xian G., Li H. Durability study of pultruded CFRP plates immersed in water and seawater under sustained bending: Water uptake and effects on the mechanical properties. *Composites. Part B: Engineering*, 2015, vol. 70, pp. 138–148.

16. Startsev O.V., Lebedev M.P., Blaznov A.N. Aging of polymer composite materials in a loaded state (end). *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2020, no. 11, pp. 2–12.
17. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2012, no. 4, pp. 323–329.
18. Startsev O.V., Medvedev I.M., Kurs M.G. Hardness as the indicator of corrosion of aluminum alloys in sea conditions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 3, pp. 16–19.
19. Mukhametov R.R., Petrova A.P. *Thermosetting binders for polymeric composite materials*. Moscow: VIAM, 2021, 528 p.
20. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
21. 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: October 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.
22. Perov N.S., Startsev V.O., Chutskova E.Yu., Gulyaev A.I., Abramov D.V. Properties of carbon plastic based on polycyanurate binder after exposure to various natural and artificial environments. *Materialovedenie*, 2017, no. 2, pp. 3–9.
23. 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: October 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
24. Startsev V.O., Slavin A.V. Carbon and glass reinforced polymer based on solvent-free binders resistance to the impact of a moderate cold and moderate warm climate. *Trudy VIAM*, 2021, no. 5 (99), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
25. Startsev O.V., Perepechko I.I. Molecular mobility and relaxation in an epoxy matrix. 1. Influence of the reinforcing filler. *Mechanics of Composite Materials*, 1984, vol. 20, no. 3, pp. 271–274.
26. Startsev V.O., Nikolaev E.V., Vardanyan A.M., Nechaev A.A. The influence of climatic factors on residual stresses in nanomodified cyanate ester-based CFRP. *Trudy VIAM*, 2021, no.8 (102), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-104-112.
27. Startsev O.V., Kurs I.S., Deev I.S., Nikishin E.F. Thermal expansion of KMU-4L carbon fiber after 12 years of exposure in outer space. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 4 (76), pp. 77–85.
28. Lebedev M.P., Startsev O.V., Petrov M.G., Kopyrin M.M. Formation of microcracks during climatic aging of polymer composite materials. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2022, no. 4, pp. 2–11.
29. Sidorina A.I., Safronov A.M., Kutsevich K.E., Klimenko O.N. Carbon fabrics for aircraft products. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
30. Kablov E.N., Startsev V.O., Inozemtsev A.A. The moisture absorption of structurally similar samples from polymer composite materials in open climatic conditions with application of thermal spikes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
31. Crossman F.W., Mauri R.E., Warren W.J. Hygrothermal damage mechanisms in graphite-epoxy composites. *NASA Contractor Reports*, 1979, no. 3189. 157 p.
32. Asai S., Goto K., Yoneyama S., Arikawa S., Kobayashi S. Effect of space environment on thermal and mechanical properties of CFRP. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2015, vol. 2015, art. 43-16-2.
33. Herakovich C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 1986, vol. 25, no. 5–6, pp. 779–791.
34. Lafarie-Frenot M., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling. *Composites Science and Technology*, 2004, vol. 64, no. 10–11, pp. 1725–1735.
35. Bowles D.E., Tompkins S.S. Prediction of Coefficients of Thermal Expansion for Unidirectional Composites. *Journal of Composite Materials*, 1989, vol. 23, no. 4, pp. 370–388.
36. Rogers K.F., Kingston-Lee D.M., Phillips L.N. et al. The thermal expansion of carbon-fibre reinforced plastics. *Journal of Materials Science*, 1981, vol. 16, no. 10, pp. 2803–2818.

37. Nikolaev E.V., Barbotko S.L., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Grashchenkov D.V. Comprehensive research of the influence of climatic and operational factors on new generation epoxy binding and polymeric composite materials on its basis Part 3. Calculation of activation energy and thermal resource of polymeric composite materials on the basis of epoxy matrix. *Trudy VIAM*, 2016, no. 5 (41), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.
38. Startsev O.V., Vapirova 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.
39. Evdokimov A.A., Petrova A.P., Pavlovskiy K.A., Gulyaev I.N. The influence of climatic ageing on the properties of PCM-based epoxy resin systems. *Trudy VIAM*, 2021, no. 3 (97), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-128-136.
40. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites. *Epoxy Resins and Composites*. Berlin, 1986, pp. 125–171.
41. Inamdar A., Yang Y.H., Prisacaru A. et al. High temperature aging of epoxy-based molding compound and its effect on mechanical behavior of molded electronic package. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, vol. 188, art. 109572.
42. Ogata M., Kinjo N., Kawata T. Effects of crosslinking on physical properties of phenol-formaldehyde novolac cured epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, vol. 48, no. 4, pp. 583–601.
43. Khamidulin O.L., Madiyarova G.I., Rezvykh A.V. et al. Comparative analysis of thermal expansion and heat capacity of polymers based on a number of epoxy novolac resins in a wide temperature range. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2021, vol. 24, pp. 40–44.
44. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, vol. 63, no. 3, pp. 353–358.
45. Marahovskiy P.S., Maltceva E.Yu., Barinov D.Ya., Zuev A.V., Smirnov M.V. Experience in measuring the thermal linear expansion coefficient of combined cords using organic and glass fibers. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 82–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-82-87.
46. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption. *Composite Structures*, 2019, vol. 207, pp. 81–92.
47. 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.
48. Shi Z., Zou C., Zhou F., Zhao J. Analysis of the Mechanical Properties and Damage Mechanism of Carbon Fiber/Epoxy Composites under UV Aging. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 8, p. 2919.
49. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.

Информация об авторах

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

Арутюн Мигранович Варданян, инженер, 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

Arutyun M. Vardanyan, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 14.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.10.2022.
The article was submitted 14.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 14.10.2022.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- 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 НИЦ «Курчатовский институт» – 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, Росаккредитацией, 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.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



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 по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



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

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И АДДИТИВНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ АВИАЦИОННОЙ, РАКЕТНО- КОСМИЧЕСКОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

ПЕРВЫЙ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ЗАМКНУТЫЙ ЦИКЛ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА



Производство ответственных деталей авиационной, ракетно-космической и энергетической техники по технологиям селективного лазерного сплавления, селективного электронно-лучевого сплавления, прямого лазерного выращивания, электродуговой наплавки проволоки, а также лазерной стереолитографии керамических паст

до **10 000** шт. в год

Серийное производство металлопорошковых композиций (МПК) на основе реактивных и неактивных металлов и сплавов

до **190 000** кг в год

Решение научных и технических задач в области порошковой металлургии и аддитивного производства, разработка полного цикла изготовления заготовок с применением передовых аддитивных технологий и перспективных методов проектирования.

ПРЕИМУЩЕСТВА АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ:

- возможность изготовления сложнопрофильных деталей с внутренними каналами, в том числе бионического дизайна, за один технологический цикл;
- увеличение коэффициента использования металла – до 0,9;
- сокращение цикла производства деталей методом СЛС в 7–10 раз по сравнению с традиционными технологиями изготовления.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий изготовления деталей методами СЛС, СЭЛС, ПЛВ, ЭдНП и лазерной стереолитографии;
- масштабирование и трансфер технологий на промышленные предприятия;
- общую квалификацию (паспортизацию) синтезированных материалов;
- серийную поставку МПК на основе никеля, титана, кобальта, железа, меди, алюминия и др.

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.ru



АНТИФРИКЦИОННЫЕ И ФРЕТТИНГОСТОЙКИЕ ТВЕРДОСМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ВАП-2, ВАП-4, ВФП-5

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ
СКОЛЬЖЕНИЯ, УЗЛОВ С ВОЗВРАТНО-
ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ, ШАРНИРНЫХ
ПОДШИПНИКОВ, ЗУБЧАТЫХ ПЕРЕДАЧ, СИСТЕМ
ТРОСОВОЙ ПРОВОДКИ, СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЛЕГКОСТИ СБОРКИ И РАЗБОРКИ
УЗЛОВ, В НОМИНАЛЬНО НЕПОДВИЖНЫХ
СОЧЛЕНЕНИЯХ ПРИ НАЛИЧИИ
ОТНОСИТЕЛЬНЫХ МИКРОПЕРЕМЕЩЕНИЙ
КОНТАКТИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.

Производственные мощности

до **800** кг покрытий
в год

ХАРАКТЕРИСТИКИ:

- работоспособны при температурах от -130 до +250°C, на воздухе, в вакууме, в средах минеральных масел, керосиновых топлив, смазок на минеральной основе, гидрожидкостей, синтетических масел;



- покрытия не вызывают коррозии сплавов и не защищают от нее;
- способ нанесения — окунанием, кистью, наливом, краскопультом;
- обеспечивают коэффициент трения всухую $\leq 0,1$;
- оптимальная толщина покрытия 25–30 мкм;
- покрытия способны к шлифованию чугунами притирами или твердо-анодированными алюминиевыми сплавами.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- покрытия для деталей из стальных, алюминиевых, титановых сплавов, бронзы и латуни, применяемые в автомобильной, сельскохозяйственной, авиационной и космической промышленности, работающие в экстремальных условиях, при которых неэффективно применение масел и пластичных смазок.

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.ru

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ
ПОКРЫТИЙ С ВЫСОКИМИ ЗАЩИТНЫМИ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ,
КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ,
КОНСТРУКТИВНО-ПОДОБНЫХ
ОБРАЗЦОВ И ЭЛЕМЕНТОВ
КОНСТРУКЦИЙ



Производственные мощности

до **2500** кг паст
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- пасты: для удаления продуктов коррозии с деталей из алюминиевых сплавов (ВИП-А), сталей, в том числе коррозионностойких (ВПРГ-1, ВПТ-1, ВПТ-1И, ВПС-К), для местного химического оксидирования деталей из алюминиевых сплавов (ВПО-А), для подготовки поверхности деталей из титановых сплавов под нанесение лакокрасочных покрытий (ВПФ-Т, ВФС-3), для локального фосфатирования цинкового или кадмиевого металлического покрытия (ВФС-2);
- коррозионные испытания: легких сплавов и сталей (ускоренные и натурные), на стойкость к воздействию различных климатических факторов и агрессивных газовых сред, на стойкость к высокотемпературной коррозии, агрессивности бензинов, топлив, масел.

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.ru

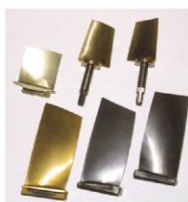


ЖАРОСТОЙКИЕ, ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ, ИЗНОСО- И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГТД И АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

РАЗРАБОТКА СПЕЦИАЛЬНОГО И ПОСТАВКА
СЕРИЙНОГО ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО
ОБОРУДОВАНИЯ: АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ
УСТАНОВКИ ТИПА МАП (МАП-2, МАП-2М,
МАП-3, МАП-5), УОКС-3.

ПРОИЗВОДСТВО РАСХОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ: КАТОДЫ И МИШЕНИ.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ располагает опытно-серийным комплексом оборудования для реализации полного цикла нанесения защитных (в том числе теплозащитных) покрытий на охлаждаемые и неохлаждаемые лопатки ГТД, ГТУ, ГПА.



Цилиндрический
металлический катод



Вакуумная ионно-плазменная установка
МАП-3



Установка среднечастотного магнетронного
напыления УОКС-3

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- защитные жаростойкие и теплозащитные покрытия с рабочей температурой до 1200°C (с забросами до 1250°C);
- эрозионностойкие покрытия для защиты от пылевой эрозии деталей ГТД и ЛА, повышающие эрозионную стойкость защищаемого материала до 10 раз;
- коррозионностойкие и антифреттинговые покрытия, работоспособные при температурах до 650°C;
- трибологические и износостойкие покрытия, работоспособные при температурах до 800°C.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

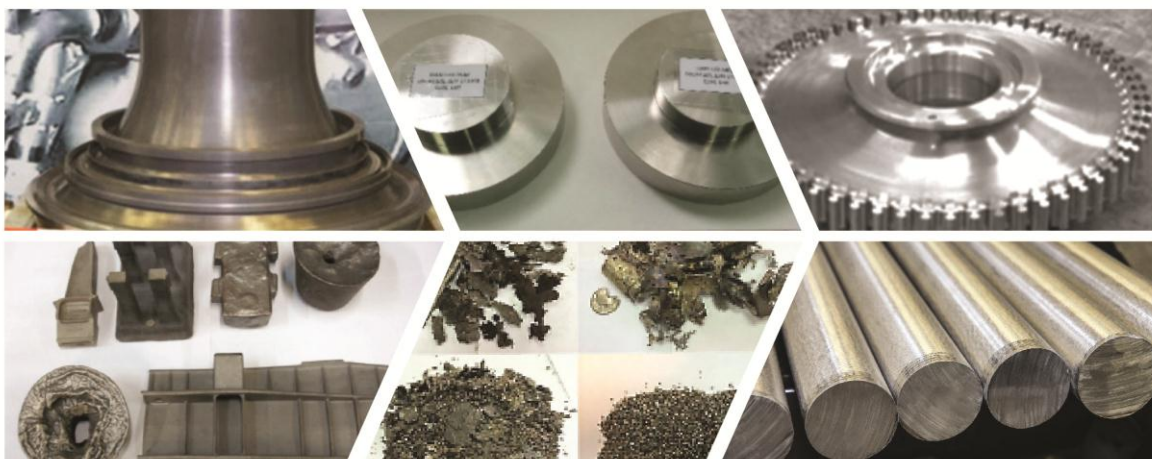
на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ,
ГРАНУЛИРУЕМЫЕ, СВАРИВАЕМЫЕ
ЖАРОПРОЧНЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ СПЛАВЫ
ДЛЯ ДИСКОВ ТУРБИН И ДЕТАЛЕЙ ГОРЯЧЕГО ТРАКТА
ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И УСТАНОВОК**

**РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ДО 100% ОТХОДОВ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ И СЕРИЙНЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ (ВЖ175, ВЖ172)
И ЛИТЕЙНЫХ (ВЖМ4, ВЖМ5, ЖС32,
ЖС26, ЖС6У, ЖС6К, ЖСЗДК, ВЖЛ12У,
ВХ4Л и др.) ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ.**



ПРИМЕНЕНИЕ СПЛАВОВ ПОЗВОЛИТ:

- увеличить рабочую температуру деталей;
- снизить массу деталей на 10–20%;
- повысить ресурс деталей в 2–3 раза.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку материалов и технологий на заданные параметры;
- поставку полуфабрикатов из сплавов ВЖ171, ВЖ172, ВЖ175, ВЖ178П;
- передачу лицензий на сплавы и технологии.

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.ru



**ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ ДАВЛЕНИЕМ
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ: ДЕТАЛИ ТУРБИН
ГТД, МГТД, ВСУ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК, ДВС ТЕПЛОВЗОВ**

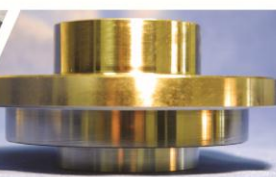
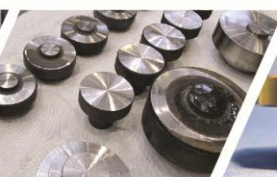
**ШТАМПОВКИ ДИСКОВ ДИАМЕТРОМ
ДО 300 мм ИЗ СПЛАВОВ ЭИ698, ЭИ787,
ЭП742, ЭП718, ЭК79, ЭК151, ЭП975,
ВЖ175 и др.**

**ШТАМПОВКИ ДИАМЕТРОМ ДО 400 мм
ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ8, ВТ8-1,
ВТ18, ВТ18У, ВТ25У, ВТ41 и др.**



Осуществляется серийная поставка заготовок дисков

более **2500** шт. в год



**МЕТОД ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ШТАМПОВКИ
НА ВОЗДУХЕ ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ:**

- увеличение КИМ в 2–3 раза;
- снижение трудоемкости и энергоемкости в 3–5 раз;
- повышение производительности в 10–15 раз.



ЗАЩИТНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ:

- увеличение ресурса работы штамповой оснастки в 3–5 раз.

Производственные мощности

более **30** марок покрытий
в год

до **40 000** кг в год

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление опытно-промышленных и серийных партий штамповок дисков и других деталей, в том числе из труднодеформируемых высокожаропрочных и высоколегированных сплавов;
- покрытия для термической обработки и изотермической штамповки на воздухе деталей и конструкций из высокопрочных сталей, никелевых, алюминиевых и титановых сплавов.

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.ru

В НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ СОЗДАНА СИСТЕМА НЕПРЕРЫВНОЙ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОКВАЛИФИЦИРОВАННЫХ КАДРОВ

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ КАДРОВОГО ПОТЕНЦИАЛА:

- совершенствование механизмов привлечения и закрепления в науке талантливой молодежи;
- повышение качества подготовки кадров высшей квалификации;
- повышение квалификации руководителей и специалистов по программам дополнительного профессионального образования;
- профессиональное обучение рабочих.



70%
практика

Занятия ведутся в рамках стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки по принципу вуз

30%
теория

Базовая кафедра:



Совместные научно-исследовательские лаборатории:



САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA UNIVERSITY



Университетский образовательный
Материаловедение и технологии материалов
имени А.П. Дегтярева



Подготовка кадров
с 2013 года:

>20

программ дополнительного профессионального образования

60

выпускников получили диплом магистра

>700

школьников посетили институт

>50

защит кандидатских диссертаций

>1500

человек прошли курсы повышения квалификации

>250

предприятий



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, learning@viam.ru
www.viam.ru; study.viam.ru

на правах рекламы

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