

№7

(125)

2023

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ
ДЛЯ СТРАНЫ
И МИРА

ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 7 (125) июль 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:

Гейкин В.А.	докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)
Демонис И.М.	канд. техн. наук
Кокорин В.Н.	докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)
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

Жаропрочные сплавы и стали

Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. Развитие технологий и оборудования для получения лопаток горячего тракта газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов с направленной и монокристаллической структурой 3

Морозова Л.В. Исследование причин потери упругих свойств мембраны из стали 30Х13 15

Легкие сплавы

Нефедова Ю.Н., Шляпникова Т.А., Иванов А.Л., Сидельников В.В. Методы снижения остаточных напряжений при закалке высокопрочных алюминиевых сплавов 23

Полимерные материалы

Шошева А.Л., Ахмадиева К.Р., Валуева М.И., Начаркина А.В. Бисмалеимидные связующие (обзор). Часть 2 34

Композиционные материалы

Чайкун А.М., Боброва И.И., Герасимов Д.М., Сергеев А.В. Эластомеры для герметизирующих жгутовых материалов: свойства, методы получения и особенности изготовления 56

Защитные и функциональные покрытия

Толмачев Я.В., Заварзин С.В., Лощинина А.О., Князев А.В. Высокотемпературная оксидная коррозия керамических материалов ГТД 69

Мишкин С.И., Клименко О.Н., Гуняева А.Г. Материалы для молниезащиты авиационной техники 84

CONTENTS

Heat-resistant alloys and steels

Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Surova V.A., Narsky A.R. Development of technologies and equipment for producing blades of the hot path of gas turbine engines from superalloys with directional and single-crystal structure 3

Morozova L.V. Investigation of the causes of loss of elastic properties of a 30H13 steel membrane 15

Light-metal alloys

Nefedova Yu.N., Shlyapnikova T.A., Ivanov A.L., Sedelnikov V.V. Methods for reducing residual stresses during hardening of high-strength aluminum alloys 23

Polymer materials

Shosheva A.L., Akhmadieva K.R., Valueva M.I., Nacharkina A.V. Bismaleimide resins (review). Part 2 34

Composite materials

Chaykun A.M., Bobrova I.I., Gerasimov D.M., Sergeyev A.V. Elastomers for sealing harness materials: properties, methods of receiving and feature of manufacturing 56

Protective and functional coatings

Tolmachev Ya.V., Zavarzin S.V., Loshchinina A.O., Knyazev A.V. High temperature oxide corrosion of ceramic materials in turbine engines 69

Mishkin S.I., Klimenko O.N., Gunyaeva A.G. Materials for the lightnings protection of aviation engineering 84

Испытания материалов

Material tests

- Антипов В.В., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Яковлева С.И., Баранников А.А. **Выявление эксплуатационных повреждений лопастей несущего и рулевого винта из ПКМ в условиях эксплуатации** 93 *Antipov V.V., Boichuk A.S., Chertishchev V.Yu., Yakovleva S.I., Barannikov A.A. Identification of operational damage from blades of rotors and tail rotors made of PCM in operating conditions*
- Баринов Д.Я. **Исследование теплопроводности составных многослойных образцов** 104 *Barinov D.Ya. Investigation of thermal conductivity of composite multilayer samples*
- Мельников Д.А., Громова А.А., Городилова Н.А., Загора А.Г. **Определение теплостойкости эпоксидных матриц методом ДМА** 114 *Melnikov D.A., Gromova A.A., Gorodilova N.A., Zagora A.G. Determination of heat resistance of epoxy matrixes by DMA method*
- Кравченко Н.Г., Щекин В.К., Лаптев А.Б., Кривушина А.А. **Биоциды. Примеры, механизмы действия и применение** 125 *Kravchenko N.G., Shchekin V.K., Laptev A.B., Krivushina A.A. Biocides. Examples, mechanisms and applications*
- Ермишев В.Ю., Лаптев А.Б., Старцев В.О. **Особенности оценки стойкости полимерных материалов к биодеструкции в лабораторных условиях. Часть 1. Разрушение полимерных материалов в природных средах, выбор штаммов бактерий, питательные среды и условия культивирования** 138 *Ermishev V.Yu., Laptev A.B., Startsev V.O. Peculiarities of assessing the resistance of polymeric materials to biodegradation in laboratory conditions. Part 1. Degradation of polymeric materials in natural environments, selection of bacterial strains, nutrient media and cultivation conditions*
-

Научная статья

УДК 669.018.44

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-3-14

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИЙ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛОПАТОК ГОРЯЧЕГО ТРАКТА ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ С НАПРАВЛЕННОЙ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Ю.А. Бондаренко¹, А.Б. Ечин¹, В.А. Сурова¹, А.Р. Нарский¹

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

Аннотация. Приведено описание развития технологии получения деталей горячего тракта ГТД методом направленной кристаллизации из жаропрочных сплавов. Рассмотрены образцы существующего специализированного оборудования, используемого в России, США, Германии и других странах для получения лопаток с направленной и монокристаллической структурой. Обоснованно продемонстрирована перспективность метода направленной кристаллизации с жидкометаллическим охладителем при производстве лопаток ГТД как для современных, так и для перспективных газотурбинных двигателей.

Ключевые слова: направленная кристаллизация жаропрочного сплава, газотурбинные двигатели, конструкция установок, температурный градиент, дендритная структура, жидкометаллический охладитель

Для цитирования: Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А., Нарский А.Р. Развитие технологий и оборудования для получения лопаток горячего тракта газотурбинных двигателей из жаропрочных сплавов с направленной и монокристаллической структурой // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-3-14.

Scientific article

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT FOR PRODUCING BLADES OF THE HOT PATH OF GAS TURBINE ENGINES FROM SUPERALLOYS WITH DIRECTIONAL AND SINGLE-CRYSTAL STRUCTURE

Yu.A. Bondarenko¹, A.B. Echin¹, V.A. Surova¹, A.R. Narsky¹

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

Abstract. A description of the development of the technology for obtaining parts of the hot path of gas turbine engines by the method of directed crystallization from superalloys are considered. The analysis of the existing specialized equipment used in Russia, the USA, Germany and other countries to produce blades with a directional and monocrystalline structure is carried out. The prospects of the method of directed crystallization with a liquid-metal cooler in the production of gas turbine engine blades for both modern and promising gas turbine engines are clearly demonstrated.

Keywords: directed crystallization of superalloy, gas turbine engines, plant design, temperature gradient, dendritic structure, liquid metal cooler

For citation: Bondarenko Yu.A., Echin A.B., Surova V.A., Narsky A.R. Development of technologies and equipment for producing blades of the hot path of gas turbine engines from superalloys with directional and single-crystal structure. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-3-14.

Введение

Непрерывный процесс развития авиации стимулировал создание газотурбинных двигателей (ГТД) для применения в различных летательных аппаратах, что, в свою очередь, потребовало разработки новых высокопрочных, стойких к воздействию высоких температур конструкционных сплавов и способов их получения. Большинство деталей ГТД имели сложную конструкцию, при их изготовлении широкое применение получил метод точного литья в керамические формы с использованием выплавляемых моделей [1, 2].

Создание ГТД – это очень наукоемкий и дорогостоящий процесс, его могут позволить себе только промышленно развитые страны с существенным научным потенциалом, такие как США, Россия, Франция и Англия, занимающиеся этим с середины прошлого века. Китай, Япония, Южная Корея ведут работы по вступлению в этот клуб. В Германии, Швейцарии и Канаде в основном работают с энергетическими турбинными установками (ГТУ), преимущественно по лицензиям США, частично занимаются ремонтом энергетических ГТУ.

На протяжении десятилетий повышение служебных характеристик ГТД сопровождалось ростом температуры газа перед турбиной (T_T) и давления в компрессоре (P_K) с $T_T = 1200\text{--}1300\text{ К}$, $P_K = 5\text{--}10\text{ атм}$ до $T_T = 2100\text{--}2200\text{ К}$, $P_K = 30\text{--}60\text{ атм}$ в настоящее время.

При этом совершенствовалась конструкция двигателей, включая турбину, и таких основных элементов горячего тракта, как сопловые и рабочие лопатки, камера сгорания. Непрерывно возрастали также характеристики применяемых жаропрочных материалов и защитных покрытий, усложнялась технология их получения. Как правило, повышение служебных характеристик жаропрочных сплавов осуществлялось путем совершенствования их состава, многокомпонентного легирования и технологии их выплавки. В технологии получения наиболее нагруженных деталей ГТД – рабочих и сопловых лопаток – начиная с 1970-х гг. наряду с технологией равноосного литья [1] стали применять направленную кристаллизацию по методу Бриджмена–Стокбаргера [3]. Для реализации более высоких жаропрочных свойств при выплавке сплавов наряду с тугоплавкими элементами (Mo, Nb, Ta, W) стали использовать дорогостоящие (Re, Ru) и редкоземельные элементы (La, Y) [4].

В России промышленное производство конструктивных элементов с направленной структурой было реализовано в начале 1970-х гг. Для этого было создано оригинальное промышленное оборудование – установки типа проходной методической печи ПМП-2 [5, 6]. Общая компоновка установки показана на рис. 1. Получение направленной структуры в ней осуществлялось за счет горизонтального движения опоки с керамической формой в вертикальном убывающем тепловом поле. Шихтовая заготовка помещалась в литейную чашу формы и плавилась и направленно кристаллизовалась при горизонтальном движении формы. Далее контейнеры после остывания выгружались из печи через шлюзовую камеру. Таким образом осуществляли процесс формирования направленной структуры лопаток ГТД.

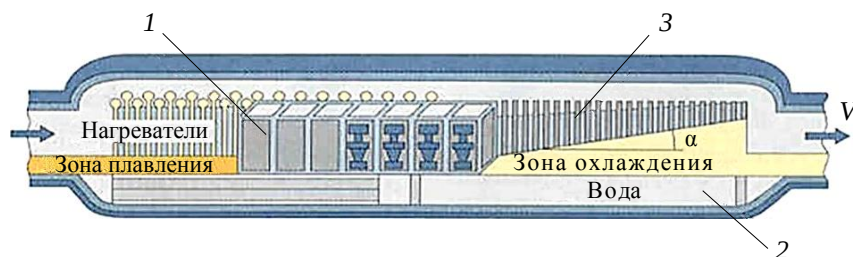


Рис. 1. Конструкция промышленной установки ПМП-2: 1 – контейнеры с формами; 2 – охлаждаемый кристаллизатор; 3 – нагреватель печи подогрева форм

Созданная в СССР установка обладает высокой производительностью, но контролируемый рост кристаллов осуществляется при малом температурном градиенте на фронте роста. Хотя в деталях хорошо растет направленная и монокристаллическая структура, в жаропрочных сплавах, созданных в ВИАМ, дендритная микроструктура формируется в виде крупных ветвей дендритов с расстоянием между осями дендритов $\lambda = 400\text{--}500$ мкм, значительной междендритной пористостью – до $V_p \approx 1,0\%$, существенной междендритной ликвацией и крупными размерами частиц упрочняющей γ' -фазы (до $1,0$ мкм). Подобная микроструктура требовала проведения дополнительной термообработки в виде высокотемпературной гомогенизации и отжига для выравнивания размера частиц упрочняющей γ' -фазы и уменьшения дендритной ликвации. Дополнительно на полученных лопатках ГТД было желательно осуществлять газостатическое прессование для уменьшения междендритной пористости. На поверхности лопаток из жаропрочных сплавов со значительным содержанием элементов, идущих на образование дисперсной γ' -фазы и карбидов, могут образовываться ростовые дефекты в виде вертикальных полос (цепочек – *freckles*) выделений эвтектических фаз ($\gamma + \gamma'$ -эвтектики и карбидов). Лопатки с подобными дефектами не допускаются к использованию и бракуются.

В США, Англии и Франции для производства рабочих и сопловых лопаток из сплавов на основе никеля с повышенной прочностью в промышленности широко применяется метод Бриджмена–Стокбаргера [3], где направленная кристаллизация происходит на охлаждаемом водой кристаллизаторе, теплоотвод осуществляется за счет отвода тепла кристаллизатором и излучением с поверхности формы. Принципиальная схема подобных установок представлена на рис. 2, а. На рис. 2, б показано, как оболочковая форма размещена на кристаллизаторе.

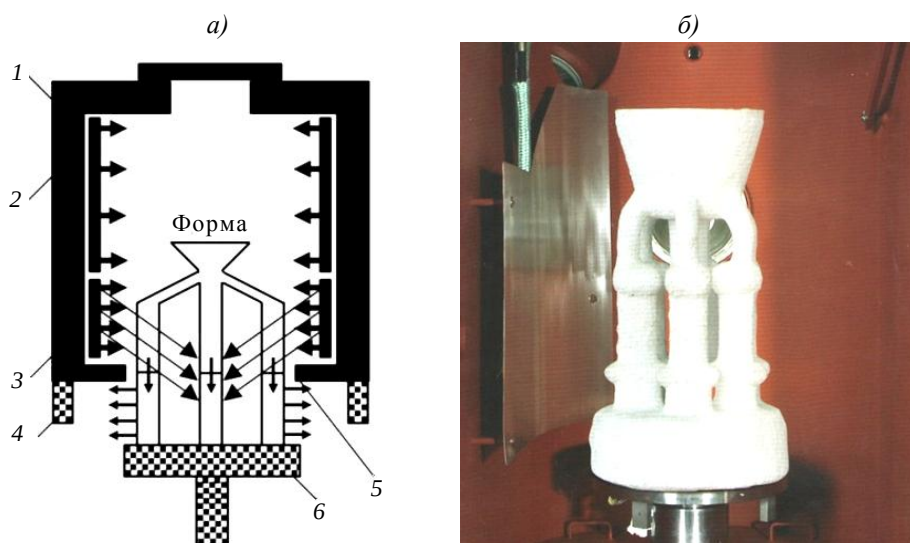


Рис. 2. Схема установки для получения лопаток ГТД с направленной структурой – а: 1 – теплоизоляция; 2 – верхний нагреватель; 3 – нижний нагреватель; 4 – охлаждающее кольцо; 5 – экран; 6 – охлаждающая плита; б – керамическая форма на кристаллизаторе

В зарубежной практике в процессе изготовления деталей горячего тракта турбин используют установки фирм: Vacuum Industries – установка Consarc в США и Англии (рис. 3); ALD – в Германии, США, Франции, Китае; ULVAC – во Франции. В Германии фирма ALD для этого изготавливает установки ISP 5 DS/SC с емкостью тигля до 5 кг и ISP 10 E/DS/SC с емкостью тигля до 50 кг. При значительном объеме производства деталей линии монтируют из однотипных печей (рис. 4).



Рис. 3. Установка Consarc для прецизионного литья деталей ГТД с равноосной и направленной структурой



Рис. 4. Производственная линия из установок типа ISP 5 DS/SC фирмы ALD

В США активно ведутся работы по созданию энергетических турбин, где используются рабочие лопатки большого размера длиной ~450 мм [7]. В этой связи весьма актуальным является создание технологии и оборудования для их получения.

Для повышения производительности литья крупногабаритных лопаток ГТУ в Германии создана печь VIM-IC 40 E/DS/SC с емкостью тигля до 360 кг (рис. 5), однако из-за больших габаритов теплового узла печи разница температур на границе фронта роста невысокая, что приводит к формированию в отливках крупнодендритной структуры с высоким процентом дендритной пористости и возможным образованием дефектов структуры типа *freckles*.

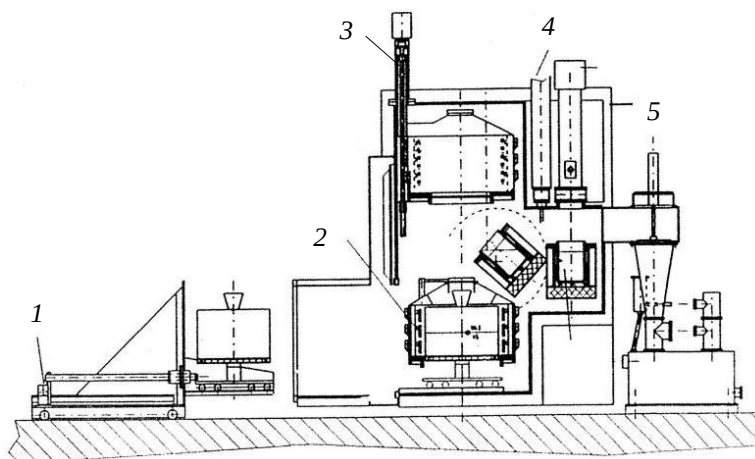


Рис. 5. Принципиальная схема горизонтальной печи VIM-IC 40 E/DS/SC: 1 – устройство перемещения форм; 2 – нагреватель литейной формы; 3 – устройство для подъема и опускания нагревателя; 4 – устройство измерения температуры; 5 – устройство для загрузки шихтовой заготовки

В России в ВИАМ начиная с 1970-х гг. также активно проводились работы по исследованию технологии получения лопаток ГТД методом Бриджмена–Стокбаргера с помощью кристаллизатора. Изготовили несколько установок типа ВИАМ 16-35НК, ВИАМ 16-60НК, УВНЭС-1 и УВНЭС-2 (рис. 6) с медным охлаждаемым кристаллизатором.

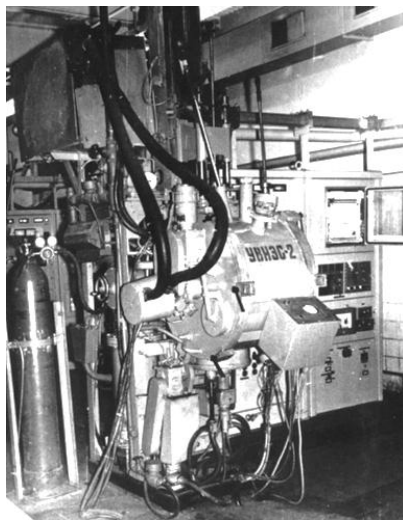


Рис. 6. Плавильно-кристаллизационная установка УВНЭС-2 с медным водоохлаждаемым кристаллизатором

Одновременно с исследованиями по производству лопаток для ГТД методом Бриджмена–Стокбаргера с помощью водоохлаждаемого стола велись работы по применению жидкометаллического охладителя [8]. Метод заключался в применении расплава легкоплавкого металла для охлаждения оболочковой формы с расплавом жаропрочного сплава при ее вертикальном перемещении из области нагрева в область кристаллизации (рис. 7). Более интенсивный отбор тепла с поверхности отливки обеспечивал формирование по всей высоте детали более тонкодендритной структуры, с меньшими ликвационной составляющей сплава и объемной долей междендритной пористости.

Ранее за рубежом проводились исследования по использованию жидкометаллического охладителя [8–10].

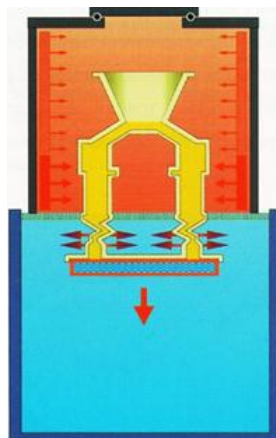


Рис. 7. Принципиальная схема установки с жидкометаллическим охладителем

На производстве оборудования для направленной кристаллизации образцов и деталей ГТД из жаропрочных сплавов с жидкометаллическим охладителем за рубежом специализируется фирма ALD (Германия). Это установки типа Leicomelt 2 DS/SC – LMC (исследовательская) с жидкометаллическим охладителем – расплавом олова (рис. 8), а также ISP 0,5 DS/SC/LMC и VSP 5 DS/SC/LMC (схема установки приведена на рис. 9). Данные установки активно используются в ряде зарубежных стран: США, Южной Кореи, Германии.

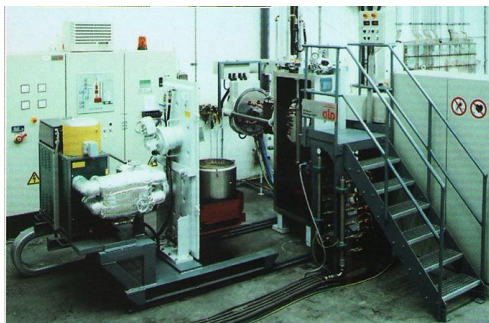


Рис. 8. Исследовательская установка Leicomelt 2 DS/SC – LMC фирмы ALD с жидкометаллическим охладителем – расплавом олова

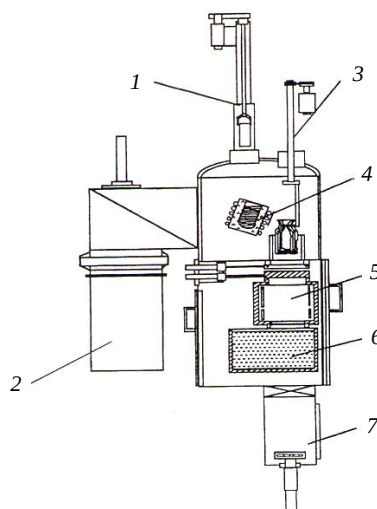


Рис. 9. Схема установки VSP 5 DS/SC/LMC (жидкометаллический охладитель – расплав олова): 1 – механизм для загрузки шихты; 2 – вакуумный насос; 3 – система перемещения отливки; 4 – индукционный тигель для плавки; 5 – нагреватель сопротивления для нагрева формы; 6 – емкость с охладителем; 7 – конструкция перемещения формы на кристаллизаторе

В последующих исследованиях показано, что применение направленной кристаллизации с жидкометаллическим охладителем улучшает качество структуры жаропрочных сплавов [11, 12].

Направленная кристаллизация в условиях невысокого температурного градиента приводит к образованию на поверхности отливок структурных дефектов в виде полос структурной ликвации (*freckles*), обогащенных крупными выделениями эвтектической γ' -фазы и карбидов.

Исследования структуры ответственных деталей ГТД, изготовленных на установке VSP 5 DS/SC/LMC с жидкометаллическим охладителем – расплавом олова, которые выполнялись в Германии в университете Erlangen, убедительно показали, что использование направленной кристаллизации в жидкометаллическом охладителе значительно повышает качество структуры отлитых лопаток ГТУ (длиной ~ 250 мм). Расстояние между дендритами внутри отливки составило $\lambda \approx 300$ мкм, а температурный градиент кристаллизации (судя по структуре) составил $G \approx 30\text{--}40$ °C/см, в отливках отсутствовали ростовые дефекты типа *freckles*. В аналогичных лопатках, отлитых по методу Бриджмена–Стокбаргера на водоохлаждаемом кристаллизаторе, междендритное расстояние составило $\lambda \approx 600$ мкм при температурном градиенте на фронте кристаллизации $G \approx 10$ °C/см [9].

Для производства лопаток ГТУ еще большего размера была создана установка VIM-IC 10 DS/SC/LMC (рис. 10) с емкостью плавильного тигля 25–50 кг и длиной формы до 500 мм.

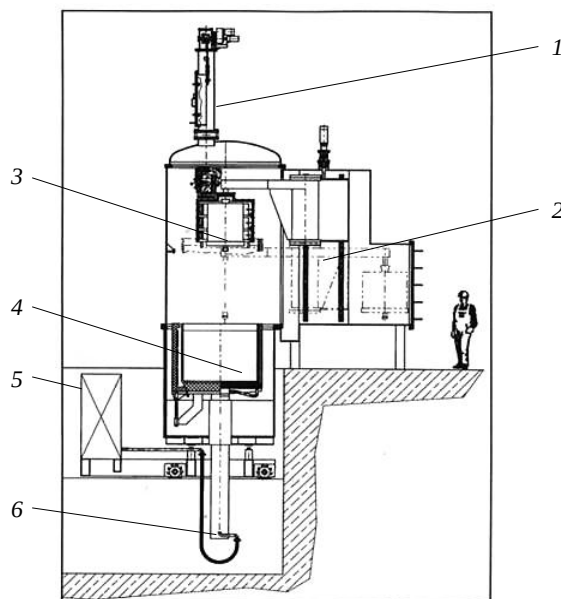


Рис. 10. Установка VIM-IC 10 DS/SC/LMC для литья крупногабаритных лопаток из жаропрочного сплава: 1 – механизм для загрузки шихты и перемещения подвески с формой; 2 – шлюзовая камера для выгрузки печи; 3 – трехзонная печь; 4 – ванна с жидкометаллическим охладителем; 5 – шлюзовая камера для выгрузки ванны с жидкометаллическим охладителем; 6 – механизм для подъема ванн с жидкометаллическим охладителем

Результаты и обсуждение

В Российской Федерации промышленное производство рабочих лопаток с направленной и монокристаллической структурой с применением жидкометаллического охладителя (расплав алюминия) осуществляют на установках типа УВНК-8 и УВНК-9 (образец такой установки представлен на рис. 11), обладающих высокой производительностью и имеющих автоматизированную систему контроля на основе промышленного компьютера [13]. Установки данного типа широко применяются как в России, так и за границей – в Китае и Индии.



Рис. 11. Плавильно-кристаллизационная печь для направленной кристаллизации с жидкометаллическим охладителем – расплавом алюминия

Для изготовления деталей из жаропрочных сплавов типа крупноразмерной лопатки ГТУ были созданы установки типа УВНК-10 (рис. 12) и УВНК-15 с охлаждением в расплаве алюминия [14, 15]. Экспериментальные плавки, проведенные на данных установках, показали, что в изготовленных на них изделиях образуется ориентированная структура, но для надежного получения качественной дендритной структуры в изделиях большого размера требуется осуществлять процесс направленного роста в условиях более высокого градиента температур.



Рис. 12. Плавильно-кристаллизационная печь УВНК-10

На основе многолетних экспериментальных исследований влияния конструктивных элементов печей (конструкция нагревателей, устройство кристаллизаторов и тепловых экранов, а также параметров процесса кристаллизации – температуры охладителя и тепловых режимов, проводимых с использованием термопар, установленных на формах) на структуру отливок удалось создать исследовательские установки типа УВНЭС-3 (рис. 13), а впоследствии – промышленные варианты высокоградиентных печей УВНС-5 и УВНС-6 (рис. 14) с жидкометаллическим охладителем (расплавом олова). Эти установки обладают автоматизированной системой управления на основе ЭВМ. На этом оборудовании удалось обеспечить условия высокоградиентной направленной кристаллизации жаропрочных сплавов при высоком градиенте $G \geq 200$ °C/см.

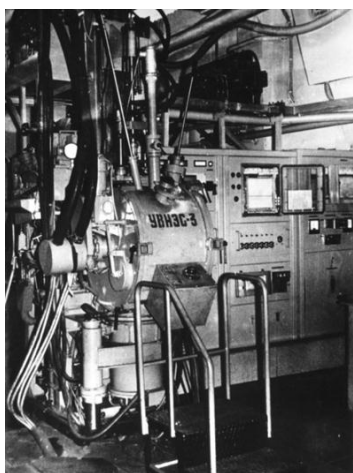


Рис. 13. Установка УВНЭС-3 для направленной кристаллизации с использованием жидкометаллического охладителя – расплава олова



Рис. 14. Промышленная печь УВНС-6 (с жидкометаллическим охладителем – расплавом олова) со шлюзовой камерой

Особого внимания заслуживает промышленная высокоградиентная установка УВНС-6, имеющая шлюзовую камеру. Промышленная установка предназначена для полунепрерывного литья деталей горячего тракта ГТД с направленной и монокристаллической структурой. Установка оснащена подвижными тепловыми экранами, отделяющими зону нагрева от зоны охлаждения (жидкометаллический охладитель – олово). Технические характеристики установки УВНС-6:

Занимаемая площадь	30 м ²
Потребляемая мощность	200 кВт
Рабочая среда	Вакуум $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. ($6,65 \cdot 10^{-1}$ Па)
Размеры рабочего пространства печи подогрева формы	140×360×400 мм
Масса емкости кристаллизатора с жидким оловом	150 кг
Температура жидкометаллического охладителя	300 °С
Производительность установки	Две формы за один рабочий цикл
Скорость вертикального перемещения оболочковых форм	От 1 до 10 мм/мин

Работы, проведенные для ряда российских и зарубежных жаропрочных сплавов на основе никеля, позволили получать в отливках однородную, тонкодендритную структуру с минимальной дендритной ликвацией и междендритной пористостью. В результате исследований установлены закономерности (в виде уравнений) влияния условий направленного затвердевания на размер дендритов и других элементов структуры жаропрочного сплава. Установлено, что высокоградиентная направленная кристаллизация также обеспечивает повышение уровня служебных свойств жаропрочного сплава [16].

Для исследования процессов направленной кристаллизации и особенностей формирования структуры перспективных высокожаропрочных сплавов, в том числе эвтектических, в России создана высокотемпературная установка УВНЭС-4 (с рабочей температурой в печи подогрева $T_n > 1800$ °С и охладителем – расплавом олова) с автоматизированной системой управления тепловыми и скоростными параметрами процесса направленной кристаллизации на базе промышленного компьютера (рис. 15).



Рис. 15. Установка УВНЭС-4 (с жидкометаллическим охладителем – расплавом олова)

Создание оборудования для высокоградиентной направленной кристаллизации при высоких температурах, а также создание высокотемпературной керамики

позволило решить проблему использования перспективных высокожаропрочных эвтектических сплавов на никелевой и ниобий-кремниевой основе [17, 18], обладающих более высокими жаропрочными свойствами, чем традиционные никелевые жаропрочные сплавы.

Заключения

Развитие авиационного газотурбинного двигателестроения неразрывно связано с созданием и применением новых высокопрочных материалов, среди которых важное значение имеют металлические жаропрочные сплавы для производства деталей горячего тракта ГТД. Их изготовление требует постоянного совершенствования и создания как новых способов получения, так и специализированного оборудования. Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. Каблов Е.Н. Разработки ВИАМ для газотурбинных двигателей и установок // Крылья Родины. 2010. № 4. С. 31–33.
3. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967. 172 с.
4. Walston S., Cetel A., MacKay R. et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloys // Superalloys 2004. Minerals, Metals & Materials Society, 2004. P. 15–24.
5. Чумаков В.А., Степанов В.М., Иванов Б.Г., Беляева И.Г., Верин А.С., Соболев Г.И. Технология литья лопаток газотурбинных двигателей по методу направленной кристаллизации // Литейное производство. 1978. № 1. С. 23–24.
6. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
7. Логунов А.В., Буров М.Н., Данилов Д.В. Развитие энергетического и морского двигателестроения в мире: обзор. Ч. 1 // Двигатель. 2016. № 1 (103). С. 10–13.
8. Giamei A.F., Tschinkel J.G. Liquid Metal Cooling: A New Solidification Technique // Metallurgical Transactions A. 1976. Vol. 7A. P. 1427–1434.
9. Lohmuller A., Eber W., Grobmann J. et al. Improved Quality and Economics of Investment Castings by Liquid Metal Cooling – the Selection of Cooling Media // Superalloys 2000. The Minerals, Metals & Materials Society, 2000. P. 181–188.
10. Hugo F., Betz U., Ren J. et al. Casting of Directionally Solidified and Single Crystal Components Using Liquid Metal Cooling (LMC): Results from Experimental Trials and Computer Simulations // International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting. VMD-AVS. 1999. P. 16–30.
11. Elliott A.J., Tin S., King W.T. et al. Directional Solidification of Large Superalloy Casting with Radiation and Liquid-Metal Cooling: A Comparative Assessment // Metallurgical and Materials Transactions A. 2004. Vol. 35A. No. 3. P. 3221–3231.
12. Miller J.D., Pollock T.M. Process Simulation for the Directional Solidification of a Tri-Crystal Ring Segment via the Bridgman and Liquid-Metal-Cooling Processes // Metallurgical and Materials Transactions A. 2012. Vol. 43A. P. 2414–2425.
13. Панкратов В.А., Каблов Е.Н. Инкубатор для турбинных лопаток // Наука и жизнь. 1991. № 8. С. 62–64.
14. Герасимов В.В., Висик Е.М., Колядов Е.В. Освоение технологии направленной кристаллизации крупногабаритных отливок на установке УВНК-15 // Литейное производство. 2014. № 3. С. 28–31.
15. Колядов Е.В., Висик Е.М., Герасимов В.В., Аргинбаева Э.Г. Влияние параметров направленной кристаллизации на структуру и свойства интерметаллидных сплавов // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-14-26.

16. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
17. Бондаренко Ю.А., Колодяжный М.Ю., Ечин А.Б., Нарский А.Р. Направленная кристаллизация, структура и свойства естественного композита на основе эвтектики Nb–Si на рабочие температуры до 1350 °С для лопаток ГТД // Труды ВИАМ. 2018. № 1 (61). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-1-1.
18. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Луцкая С.А., Дмитриев Н.С. Литейный интерметаллидный сплав на основе соединения Ni₃Al для турбинных лопаток газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.

References

1. Kablov E.N. *Cast blades of gas turbine engines: alloys, technologies, coatings*. 2nd ed. Moscow: Nauka, 2006, 632 p.
2. Kablov E.N. Developments of VIAM for gas turbine engines and installations. *Krylya Rodiny*, 2010, no. 4, pp. 31–33.
3. Weingard U. *Introduction to the physics of crystallization of metals*. Moscow: Mir, 1967, 172 p.
4. Walston S., Cetel A., MacKay R. et al. Joint development of a fourth generation single crystal superalloys. *Superalloys 2004*. Minerals, Metals & Materials Society, 2004, pp. 15–24.
5. Chumakov V.A., Stepanov V.M., Ivanov B.G., Belyaeva I.G., Verin A.S., Sobolev G.I. Casting technology for gas turbine engine blades using the directional crystallization method. *Liteynoe proizvodstvo*, 1978, no. 1, pp. 23–24.
6. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, 520 p.
7. Logunov A.V., Burov M.N., Danilov D.V. Development of power and marine engine building in the world: a review. Part 1. *Dvigatel*, 2016, no. 1 (103), pp. 10–13.
8. Giamei A.F., Tschinkel J.G. Liquid Metal Cooling: A New Solidification Technique. *Metallurgical Transactions A*, 1976, vol. 7A, pp. 1427–1434.
9. Lohmuller A., Eber W., Grobmann J. et al. Improved Quality and Economics of Investment Castings by Liquid Metal Cooling – the Selection of Cooling Media. *Superalloys 2000*. The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, pp. 181–188.
10. Hugo F., Betz U., Ren J. et al. Casting of Directionally Solidified and Single Crystal Components Using Liquid Metal Cooling (LMC): Results from Experimental Trials and Computer Simulations. *International Symposium on Liquid Metal Processing and Casting*. VMD-AVS, 1999, pp. 16–30.
11. Elliott A.J., Tin S., King W.T. et al. Directional Solidification of Large Superalloy Casting with Radiation and Liquid-Metal Cooling: A Comparative Assessment. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, vol. 35A, no. 3, pp. 3221–3231.
12. Miller J.D., Pollock T.M. Process Simulation for the Directional Solidification of a Tri-Crystal Ring Segment via the Bridgman and Liquid-Metal-Cooling Processes. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43A, pp. 2414–2425.
13. Pankratov V.A., Kablov E.N. Incubator for turbine blades. *Nauka i zhizn*, 1991, no. 8, pp. 62–64.
14. Gerasimov V.V., Visik E.M., Kolyadov E.V. Mastering the technology of directional crystallization of large-sized castings at the UVNK-15 unit. *Liteynoe proizvodstvo*, 2014, no. 3, pp. 28–31.
15. Kolyadov E.V., Visik E.M., Gerasimov V.V., Arginbaeva E.G. The influence of directional solidification parameters on the structure and properties of the intermetallic alloys. *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 23, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-14-26.

16. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
17. Bondarenko Yu.A., Kolodyazhnyj M.Yu., Echin A.B., Narskij A.R. Directional solidification, structure and properties of natural composite based on eutectic Nb–Si at working temperatures up to 1350 °C degrees for the blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2018, no. 1 (61), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 24, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-1-1.
18. Bazyleva O.A., Arginbayeva E.G., Lutsкая S.A., Dmitriev N.S. Foundry intermetallic alloy based on Ni₃Al compound for turbine blades gas turbine engines. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 30, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-5-17.

Информация об авторах

Бондаренко Юрий Александрович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Нарский Андрей Ростиславович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yury A. Bondarenko, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

Andrey R. Narsky, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 13.04.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.04.2023.

The article was submitted 13.04.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.04.2023.

Научная статья

УДК 669.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-15-22

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН ПОТЕРИ УПРУГИХ СВОЙСТВ МЕМБРАНЫ ИЗ СТАЛИ 30X13

Л.В. Морозова¹

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

Аннотация. Проведено комплексное исследование мембраны из коррозионностойкой жаропрочной стали 30X13 с целью выявления причин потери упругих свойств. Методами оптической и электронной микроскопии, химического анализа и неразрушающего контроля оценена структура, изучены химический состав, строение поверхности и излома детали. Установлено, что в процессе производства мембрана подвергалась высокотемпературному нагреву, вызывающему рост зерна (нормализации), а также длительной электрополировке, приводящей к выявлению границ зерен и развитию коррозионных процессов.

Ключевые слова: фрактография, трещина, сталь, коррозия, мембрана, разрушение

Для цитирования: Морозова Л.В. Исследование причин потери упругих свойств мембраны из стали 30X13 // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-15-22.

Scientific article

INVESTIGATION OF THE CAUSES OF LOSS OF ELASTIC PROPERTIES OF a 30H13 STEEL MEMBRANE

L.V. Morozova¹

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

Abstract. A comprehensive study of a membrane made of corrosion-resistant heat-resistant steel 30H13 was carried out in order to identify the causes of loss of elastic properties. The structure was evaluated, the chemical composition, the structure of the surface and the fracture of the part were studied using optical and electron microscopy, chemical analysis and non-destructive testing. It was found that during the production process, the membrane was subjected to high-temperature heating, causing grain growth (normalization), as well as prolonged electropolishing, leading to the identification of grain boundaries and the development of corrosion processes.

Keywords: fractography, crack, steel, corrosion, membrane, damage

For citation: Morozova L.V. Investigation of the causes of loss of elastic properties of a 30H13 steel membrane. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-15-22.

Введение

Коррозионностойкая жаропрочная сталь мартенситного класса 30X13 (хроми-стая) является среднеуглеродистой и высоколегированной, широко применяется при изготовлении изделий, рассчитанных на эксплуатацию в слабоагрессивных средах в

течение длительного времени при повышенной температуре (до 450 °С). Из нее изготавливают режущий инструмент, мембраны, пружины, штоки, детали компрессоров и различных аппаратов. Изделия, изготовленные из стали 30X13, характеризуются высоким уровнем сопротивления к образованию коррозионных отложений, повышенной жаропрочностью, жаростойкостью и твердостью. Жаропрочность выражена в том, что поверхность конструкций и деталей из этой стали не теряет первоначальных характеристик при повышении температуры и не подвержена образованию окалины. Изделия из нее переносят нагрев до 600–650 °С, а также выдержку в течение ~2 ч в морской воде при температуре 100 °С без выраженного снижения свойств, не деформируются, проявляют устойчивость к приложенным ударным нагрузкам, после закалки приобретают повышенное сопротивление к воздействию агрессивных сред. От режимов термообработки данной стали зависят и ее прочностные характеристики. Закалка позволяет повысить предел прочности стали и ее твердость, но приводит к снижению вязкости материала. При работе в условиях знакопеременных нагрузок это может привести к формированию усталостного разрушения, когда на поверхности изделия образуются трещины, развивающиеся вглубь материала. Как правило, заготовки из стали 30X13 подвергают горячему пластическому деформированию при температурах 850–1100 °С. В связи со склонностью стали к растрескиванию при высоких скоростях нагрева и охлаждения, рекомендуется при нагреве стали в процессе горячего деформирования до температуры 830 °С проводить операцию с низкой скоростью, а после проведения деформации применять медленное охлаждение вместе с печью либо охлаждение в песке. После горячего деформирования проводят смягчающую термообработку, которая включает в себя промежуточный отжиг при температурах 740–800 °С либо полный отжиг при 810–880 °С, а также медленное охлаждение до температуры 600 °С. Завершающая термообработка включает в себя закалку при температурах 950–1050 °С с охлаждением в масле или на воздухе и отпуск до получения необходимой коррозионной стойкости и твердости [1]. Для повышения упругости и снижения вероятности коробления стали 30X13, из которой будут изготовлены пружины, мембраны, мерительные и хирургические инструменты, закалку проводят при температурах не более 1020–1040 °С с последующим охлаждением в щелочи при 350 °С. Данную сталь целесообразно использовать в производстве после проведения закалки и отпуска, а также шлифовки и полировки поверхности деталей [2, 3].

В настоящее время широко применяются различные типы чувствительных элементов. Наиболее часто встречаются мембранные, поршневые, сильфонные, пьезорезистивные и тонкопленочные элементы. Свои недостатки и достоинства имеются у каждого типа, в связи с чем подбирают тип чувствительного элемента датчика в зависимости от конкретной технологической задачи. Чувствительные элементы датчиков давления, как правило, представляют собой жестко закрепленные по периметру диски или пластины различной конфигурации. Чаще всего из соображений экономии в технологических системах применяются датчики мембранного типа. Мембранные разделители сред защищают датчики давления, манометры и другие приборы от контакта со средами, в которых присутствуют взвешенные частицы, либо от контакта с агрессивными измеряемыми средами. Передача давления к измерительному прибору осуществляется через нейтральную жидкость и разделительную мембрану. Мембрана представляет собой тонколистовую деталь, обладающую упругими свойствами, и является чувствительным элементом. С помощью мембран измеряют изменяющееся давление, фиксируют его пороговые значения. Упругая характеристика, т. е. зависимость между величиной давления и перемещением измерительной точки упругого элемента, является одной из основных характеристик мембраны, так как воздействующее на мембрану давление определяется перемещением упругого элемента. Форма деформации и метод

закрепления мембраны в датчике также определяются упругой характеристикой. Гофрированные мембраны применяются в случае, когда малые перемещения плоских мембран недостаточны, поскольку в среднем в гофрированной мембране допускается перемещение, не превышающее 2 % от ее диаметра. Такие материалы также более эластичны по сравнению с плоскими мембранами, что делает их более восприимчивыми к ускорениям и вибрациям, а это, в свою очередь, определяет их преимущественную работоспособность в стационарных приборах. Податливость гофрированной мембраны в общем случае уменьшается с увеличением глубины гофров и увеличивается с ростом их числа. Уменьшение толщины мембраны не только приводит к повышению точности и чувствительности датчика, но и требует разработки методик изготовления и приваривания тонкостенных мембран к корпусам датчиков. К тому же более тонкие мембраны в большей степени подвержены воздействию химически активных сред и механических нагрузок. Гофрированные мембраны обычно изготавливают из бронзы, нейзильбера и нержавеющей стали. Однако при производстве стальных мембран следует уделять особое внимание их коррозионной стойкости. Комбинации металлов и сплавов, используемых при конструировании датчиков, должны тщательно подбираться, с тем чтобы исключить электролитическую коррозию, особенно если датчик не может быть хорошо защищен от окружающей среды. Нарушение герметичности разделительной полости между полупроводниковым чувствительным элементом и мембраной может привести к утечке жидкости и дальнейшему выходу датчика из строя [4–6].

Для улучшения гладкости поверхности и ее отражающей способности некоторые производители мембран применяют электрохимическую полировку деталей. Электрохимическое полирование – это процесс обработки поверхности, приводящий к снижению шероховатости и появлению глянцевого блеска. Для осуществления процесса деталь, подвергаемую электрополировке, помещают в ванну с электролитом. Деталь используют в качестве анода, т. е. одного из электродов, соединенного с положительным полюсом источника тока. Вторым электродом – это медный катод. При протекании тока через сформированную цепь, металл на поверхности детали растворяется. Особенностью процесса является его неравномерное протекание: в первую очередь растворяются наиболее выступающие участки поверхности, благодаря чему достигается снижение шероховатости. В зависимости от размеров убираемых неровностей электрополирование условно делится на макро- и микрополирование. Процесс контролируется путем изменения химического состава раствора, плотности тока, продолжительности и температуры, при которой протекает электрополировка. Чем меньше размер детали, тем меньшее время отводится на ее обработку. Поскольку в качестве электролита применяют агрессивные кислоты (ортофосфорная, серная, фторводородная и др.), то после обработки детали должны быть тщательно промыты для удаления раствора электролита с поверхности [7, 8].

Следует учитывать, что нарушения процесса электрополирования, такие как превышение длительности выдержки, увеличение температуры и плотности тока, приводят к развитию электрохимических коррозионных процессов на поверхности детали. Неполное удаление электролита с поверхности детали ведет к образованию питтинговой и межкристаллитной коррозии (МКК). Коррозия является процессом электрохимического взаимодействия между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла, что может привести к серьезному ухудшению функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы. Опасность подобного влияния среды на материал связана также с тем, что конструктивные элементы могут прийти в негодность за короткий срок, т. е. до достижения запланированных сроков эксплуатации, зачастую с возникновением аварийных ситуаций [9–12].

Надежность и длительность эксплуатации сложных технических систем напрямую определяется свойствами материалов, используемых в узлах и деталях, а также качеством их изготовления [13, 14].

Реализация потенциальных возможностей деталей обусловлена множеством факторов, влияющих на рабочий ресурс. Применение того или иного материала в сложных технических системах возможно только после многосторонней детальной оценки его свойств и физико-механических характеристик, так как это позволяет оценить несущую способность, ресурс и степень безопасной повреждаемости изделия [15, 16].

Диагностирование причин разрушения также позволяет повысить эксплуатационную надежность и долговечность конструкций и деталей машин, так как исследование случаев эксплуатационных разрушений приводит не только к установлению причин их возникновения, но и к разработке комплекса рекомендаций и мероприятий по устранению неблагоприятных факторов и предотвращению дальнейшего возникновения аварийных ситуаций [17, 18].

В данной работе приведены результаты комплексного исследования причин потери упругих свойств мембраны из стали 30X13.

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

Материалы и методы

При исследовании причин потери упругих свойств мембраны из стали 30X13 проведен анализ технической документации и люминесцентный контроль поверхности детали. Методами оптической и электронной микроскопии, а также металлографии высокого разрешения с применением оптического микроскопа фирмы Leica и растрового электронного микроскопа EVO MA10 выполнен осмотр поверхности мембраны, а также шлифов и искусственно полученных изломов.

Неразрушающий контроль проведен в лабораторных условиях с применением люминесцентного набора дефектоскопических материалов ЛЮМ 33-ОВ с особо высоким уровнем чувствительности – I по ГОСТ 18442–80, обеспечивающим выявление дефектов с минимальной шириной раскрытия 1 мкм и менее.

Определение твердости и микротвердости выполнено на нетравленном шлифе с применением прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г.

Анализ химического состава мембраны проведен спектральным атомно-абсорбционным методом на спектрометре AA Varian 240 FS по ГОСТ 22536–88. Для анализа использован предварительно промытый в смеси ацетона и спирта и высушенный образец в виде стружки. Градуировочные кривые построены по калибровочным растворам, приготовленным из растворов государственных стандартных образцов (ГСО) ионов металлов.

Определение содержания серы и углерода проведено на газоанализаторе фирмы Лесо по ГОСТ 24018–91. Метод измерений массовой доли углерода и серы в сплавах заключается в плавлении анализируемой пробы с добавлением специального плавня в потоке кислорода при температурах 2500–3000 °С. Углерод и сера, содержащиеся в пробе, при плавлении окисляются до газообразных диоксидов (CO₂ и SO₂ соответственно) и транспортируются потоком кислорода в инфракрасный анализатор, в котором производится измерение величины поглощения инфракрасного излучения. Массовые доли углерода и серы в пробе рассчитывают с учетом массы образца по предварительно установленным градуировочным зависимостям, построенным по ГСО.

Подготовка металлографических шлифов осуществлена на оборудовании фирмы Struers. Для выявления микроструктуры поперечный шлиф, изготовленный из мембраны, подвергнулся химическому травлению в водном растворе смеси азотной и соляной кислот.

Результаты и обсуждение **Люминесцентный контроль**

При проведении капиллярного контроля на поверхности мембраны выявлено интенсивное свечение множества индикаторных следов, представляющих собой

несплошности типа трещины, критичные уровню чувствительности I по ГОСТ 18442–80 (ширина раскрытия трещины – менее 1 мкм).

Определение химического состава материала мембраны

По данным химического анализа получено, что материал мембраны соответствует требованиям ГОСТ 5632–72. Результаты химического анализа материала мембраны приведены в таблице.

Химический состав материала мембраны из стали 30X13

Образец	Содержание элементов, % (по массе)										
	C	Mo	V	W	Cu	Ni	Si	Mn	Cr	P	S
Мембрана	0,30	0,04	0,03	0,015	0,09	0,27	0,38	0,45	12,5	0,025	0,011
ГОСТ 5632–72	0,26–0,35	≤0,3	≤0,2	≤0,2	≤0,3	≤0,6	≤0,8	≤0,8	12–14	≤0,03	≤0,025

Фрактографический анализ

Анализ поверхности мембраны с применением оптического и электронного микроскопов выявил на ее поверхности наличие коррозионных питтингов и микротрещин по границам зерен (рис. 1).

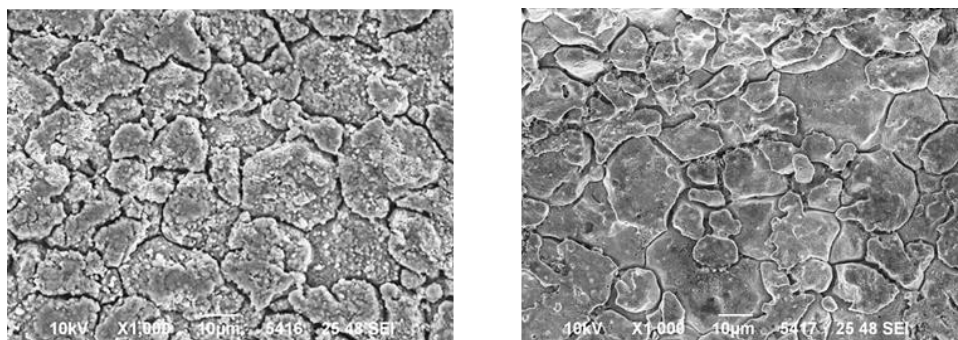


Рис. 1. Трещины по границам зерен на поверхности мембраны

Для проведения фрактографического исследования вскрыты выявленные трещины и проанализирована поверхность полученных изломов. В изломах, образовавшихся по трещинам, развивавшимся с обеих сторон мембраны, наблюдается разрушение по границам зерен, что свидетельствует о развитии коррозионных процессов и проникновении коррозионно-активной среды вглубь материала (МКК). Доля внутризеренного разрушения с типичным для данной стали мелкоягодным рельефом занимает незначительную площадь в центральной части излома (рис. 2). Одна из вскрытых трещин имеет сквозное развитие по границам зерен, при этом на все сечение мембраны приходится всего пять крупных зерен.

Металлографическое исследование материала мембраны выполнено на ее поперечном срезе. На микрошлифе без травления со стороны поверхности наблюдаются как многочисленные клиновидные углубления (питтинговая коррозия), так и трещины, развивающиеся по границам зерен на различную глубину (МКК). Присутствуют трещины, глубина развития которых составляет 20–50 % от толщины мембраны, а также сквозные трещины, распространяющиеся с обеих поверхностей по механизму межкристаллитной коррозии (рис. 3).

Микроструктура мембраны представляет собой мартенсит, выявляются границы крупных равноосных зерен. В сечении детали располагаются 4–6 зерен, в которых равномерно распределены мелкодисперсные шаровидные карбиды (рис. 4). Преимущественного залегания карбидов по границам зерен не обнаружено.

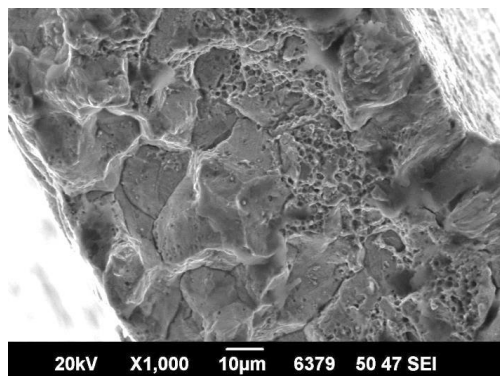


Рис. 2. Границы зерен в изломе мембраны

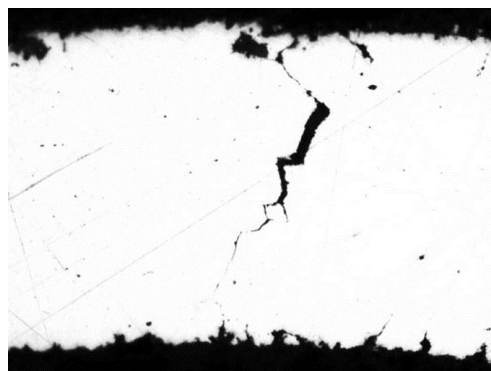


Рис. 3. Сквозная трещина на шлифе без травления, $\times 500$

В прокатном металле зерна обычно вытянуты по направлению прокатки. Равноосная структура зерен свидетельствует о том, что мембрана (либо лист, из которого она сделана) подвергалась высокотемпературному нагреву.

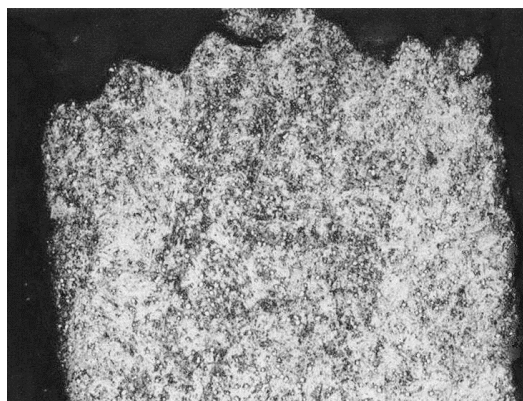
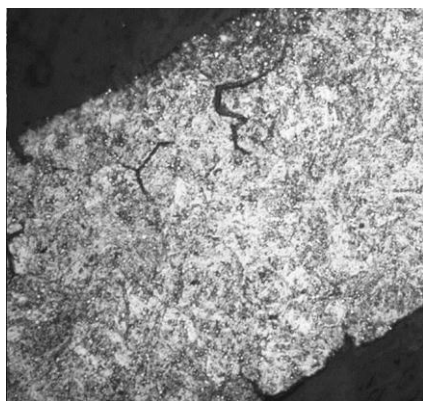


Рис. 4. Микроструктура ($\times 1000$) мембраны – трещины по границам зерен

Твердость мембраны составляет 495 НВ, что соответствует пределу прочности $\sigma_b = 1800\text{--}1860$ МПа и значительно превышает требования нормативной документации. Согласно требованиям ГОСТ 5949–2018, твердость НВ по Бринеллю горячекатаной, ковальной и калиброванной металлопродукции и металлопродукции со специальной отделкой поверхности в термически обработанном (отожженном или отпущенном) состоянии не должна превышать значений 131–217 НВ при $\sigma_b = 1180$ МПа.

Заключения

На основании проведенного комплексного исследования установлено, что химический состав материала мембраны соответствует требованиям нормативной документации, при этом твердость детали (495 НВ) значительно превышает требования, отображенные на чертеже ($\leq 131\text{--}217$ НВ).

В ходе структурных исследований выявлены границы крупных равноосных зерен, в которых равномерно распределены мелкодисперсные шаровидные карбиды. На сечение детали приходится не более 4–6 зерен. Обнаружены коррозионные питтинги и трещины, глубина развития которых составляет 20–50 % от толщины мембраны, а также сквозные трещины, распространяющиеся с обеих поверхностей по механизму межкристаллитной коррозии.

В изломах вскрытых трещин разрушение прошло по границам зерен, что свидетельствует о развитии процессов межкристаллитной коррозии и проникновении коррозионно-активной среды вглубь материала. Доля внутризеренного разрушения

с типичным для данной стали мелкоячеистым рельефом занимает незначительную площадь в центральной части излома.

При анализе технической документации установлено, что в процессе производства мембраны подвергали высокотемпературному нагреву, вызывающему рост зерен. Нормализацию проводили с температуры 1200 °С, что превышает требования ГОСТ 5949–2018 в части рекомендуемых режимов термообработки для сталей мартенситного класса (1000–1020 °С). Мембраны также подвергали длительной электрополировке, представляющей собой процесс электрохимического травления, приводящий к развитию питтинговой и межкристаллитной коррозии на поверхности тонкостенной детали.

Сочетание этих двух факторов привело к потере упругих свойств мембраны вследствие развития коррозионных процессов и распространения трещин вглубь материала по границам сформировавшихся крупных зерен.

С целью предотвращения потери упругих свойств и выхода деталей из строя рекомендованы корректировка режима термообработки деталей и усиление контроля за параметрами процесса электрополировки мембран. В качестве альтернативного решения проблемы может быть рассмотрен переход к использованию мембран на основе бронзы либо никелевых сплавов.

Список источников

1. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы. М.: Интермет Инжиниринг, 2000. 232 с.
2. Марочник сталей и сплавов. 4-е изд., перераб. и доп. / под общ. ред. Ю.Г. Драгунова, А.С. Зубченко М.: Машиностроение, 2014. 491 с.
3. ГОСТ 5949–2018.Metalloпродукция из сталей нержавеющей и сплавов на железоникелевой основе коррозионно-стойких, жаростойких и жаропрочных. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2018. 32 с.
4. Андреева Л.Е. Упругие элементы приборов. М.: Машгиз, 1962. 456 с.
5. Раннев Г.Г. Интеллектуальные средства измерений. М.: Академия, 2010. 272 с.
6. Фрайден Дж. Современные датчики. М.: Техносфера, 2006. 592 с.
7. Красноярский В.В., Френкель Г.В., Носов Р.П. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969. 299 с.
8. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: справочник в 2 т. / под ред. А.А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1987. Т. 1. 688 с.
9. ГОСТ 9.908–85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М.: Госстандарт СССР, 1985. 79 с.
10. ГОСТ 9.106–2021. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозия металлов. Термины и определения. М.: РСТ, 2021. 12 с.
11. ISO 8044:2020. Corrosion of metals and alloys. ISO copyright office, 2020. 29 p.
12. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9040-2015-0-2-76-87.
13. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
14. 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: 10.18577/2017-9140-2020-0-1-3-11.
15. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Испытания на усталость металлических материалов (обзор). Часть 1. Основные определения, параметры нагружения, представление результатов испытаний // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 59–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-59-70.
16. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Многоуровневое масштабное комплексное исследование деформирования металлических материалов // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 28.02.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.

17. Григоренко В.Б., Морозова Л.В. Применение растровой электронной микроскопии для изучения начальных стадий разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
18. Клевцов Г.В., Ботвина Л.Р., Клевцова Н.А., Лимарь Л.В. Фрактодиагностика разрушения металлических материалов и конструкций. М.: МИСИС, 2007. 259 с.

References

1. *Corrosion-resistant, heat-resistant and high-strength steels and alloys*. Moscow: Internet Engineering, 2000, 232 p.
2. *Grader of steels and alloys*. 4th ed., rev. and add. Ed. Yu.G. Dragunov, A.S. Zubchenko Moscow: Mashinostroenie, 2014, 491 p.
3. State Standard 5949–2018. *Metal products from stainless steels and iron-nickel alloys, corrosion-resistant, heat-resistant and heat-resistant. Specifications*. Moscow: Standartinform, 2018, 32 p.
4. Andreeva L.E. *Elastic elements of devices*. Moscow: Mashgiz, 1962, 456 p.
5. Rannev G.G. *Intelligent measuring instruments*. Moscow: Academy, 2010, 272 p.
6. Friden J. *Modern sensors*. Moscow: Technosfera, 2006, 592 p.
7. Krasnoyarsky V.V., Frenkel G.V., Nosov R.P. *Corrosion and protection of metals*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 299 p.
8. *Protection against corrosion, aging and biodamage of machines, equipment and structures: a reference book in 2 vols*. Ed. A.A. Gerasimenko. Moscow: Mashinostroenie, 1987, vol. 1, 688 p.
9. State Standard 9.908–85. *Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and alloys. Methods for determining the indicators of corrosion and corrosion resistance*. Moscow: Gosstandart SSSR, 1985, 79 p.
10. State Standard 9.106–2021. *Unified system of protection against corrosion and aging. Corrosion of metals. Terms and Definitions*. Moscow: RST, 2021, 12 p.
11. ISO 8044:2020. *Corrosion of metals and alloys*. ISO copyright office, 2020, 29 p.
12. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Review of international experience on corrosion and corrosion protection. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 2 (35), pp. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
13. Kablov E.N. The key problem is materials // *Trends and guidelines for Russia's innovative development*. Moscow: VIAM, 2015, pp. 458–464.
14. 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.
15. Erasov V.S., Oreshko E.I. Fatigue tests of metal materials (review). Part 1. Main definitions, loading parameters, representation of results of tests. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 59–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-59-70.
16. Erasov V.S., Oreshko E.I., Lutsenko A.N. Multilevel large-scale complex research of deformation of metal materials. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 28, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.
17. Grigorenko V.B., Morozova L.V. Application of the scanning electron microscopy for studying of initial destruction stages. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
18. Klevtsov G.V., Botvina L.R., Klevtsova N.A., Limar L.V. *Fractodiagnosics of destruction of metallic materials and structures*. Moscow: MISIS, 2007, 259 p.

Информация об авторах

Морозова Лариса Владимировна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Статья поступила в редакцию 18.04.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 29.05.2023.
The article was submitted 18.04.2023; approved and accepted for publication after reviewing 29.05.2023.

Научная статья

УДК 669.715

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-23-33

МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ЗАКАЛКЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Ю.Н. Нефедова¹, Т.А. Шляпникова¹, А.Л. Иванов¹, В.В. Сидельников¹

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

Аннотация. Снижение коробления и остаточных напряжений при закалке – актуальная проблема при производстве деталей и полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. В качестве охлаждающей среды при закалке обычно применяют воду, причем для объемных штамповок в зависимости от состава сплава – горячую или кипящую. Однако вода как закалочная среда имеет существенные недостатки: неравномерность (трехстадийность) охлаждения вследствие изменения агрегатного состояния, резкость охлаждения и, соответственно, создание большого коробления и остаточных напряжений в случае использования холодной воды, недостаточную степень снижения коробления и остаточных напряжений при охлаждении в горячей воде, низкую скорость охлаждения и, соответственно, ухудшение свойств большинства сплавов при закалке в кипящей воде. Подробно рассматриваются различные методы снижения коробления и остаточных напряжений в деталях из высокопрочных алюминиевых сплавов при закалке.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, малодеформационная закалка, закалка в полимерной среде, закалка в криогенной среде, закалка с использованием плакирования, остаточные напряжения, коробление, механические свойства

Для цитирования: Нефедова Ю.Н., Шляпникова Т.А., Иванов А.Л., Сидельников В.В. Методы снижения остаточных напряжений при закалке высокопрочных алюминиевых сплавов // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-23-33.

Scientific article

METHODS FOR REDUCING RESIDUAL STRESSES DURING HARDENING OF HIGH-STRENGTH ALUMINUM ALLOYS

Yu.N. Nefedova¹, T.A. Shlyapnikova¹, A.L. Ivanov¹, V.V. Sedelnikov¹

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

Abstract. Reducing warpage and residual stresses during hardening is an urgent problem in the production of parts and semi-finished products from aluminum alloys. Water is usually used as a cooling medium during quenching, and, for volumetric forgings, hot or boiling water, depending on the composition of the alloy. However, water as a quenching medium has significant drawbacks: uneven (three-stage) cooling due to a change in the state of aggregation, sharpness of cooling and, accordingly, the creation of large warpage and residual stresses in the case of using cold water, an insufficient degree of reduction in warpage and residual stresses during cooling in hot water, low speed cooling and, accordingly, the deterioration of the properties of most alloys during quenching in boiling water. Discusses in detail various methods for reducing warping and residual stresses during hardening in parts made of high-strength aluminum alloys.

Keywords: aluminium alloy, low-distortion quenching, polymer medium, uphill quenching, cladding quenching, residual stress, distortion, mechanical properties

For citation: Nefedova Yu.N., Shlyapnikova T.A., Ivanov A.L., Sedelnikov V.V. Methods for reducing residual stresses during hardening of high-strength aluminum alloys. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-23-33.

Введение

Алюминиевые сплавы широко применяются в авиакосмической промышленности. На их долю приходится 70 % массы планера современных самолетов. Постоянное повышение летных характеристик, надежности, долговечности и увеличение габаритов летательных аппаратов выдвигают новые требования к алюминиевым полуфабрикатам и деталям, связанные с обеспечением необходимого комплекса свойств [1].

В последнее время в аэрокосмической промышленности значительно возросло применение тонкостенных монолитных деталей из высокопрочных алюминиевых сплавов с высокой удельной прочностью, так как снижение общей массы деталей, уменьшение расхода топлива и компактные размеры имеют большое практическое значение [2–6].

Сложноконтурные детали имеют повышенные закалочные напряжения и коробление при механической обработке из-за больших перепадов толщин. Основными проблемами при закалке тонкостенных деталей из высокопрочных алюминиевых сплавов являются деформация и нестабильность размеров, которые приводят к увеличению брака и дополнительным затратам на производство [7]. Деформация и нестабильность размеров деталей из алюминиевых сплавов являются следствием наличия остаточных напряжений, которые возникают при закалке из-за резкого термического градиента на поверхности и в центре заготовки, что в свою очередь приводит к короблению обрабатываемых деталей. Уменьшение температурного градиента от центра заготовки к поверхности является основным направлением по снижению остаточных напряжений при закалке.

Основной охлаждающей средой при закалке алюминиевых сплавов является вода – преимущественно холодная (до 40 °С), в ряде случаев горячая (70–80 °С) и кипящая (95–100 °С), например, для закалки объемных штамповок из сплавов типа В93, АК6 и АК4-1 [7].

Однако вода как закалочная среда имеет существенные недостатки: неравномерность (трехстадийность) охлаждения вследствие изменения агрегатного состояния, резкость охлаждения и как следствие сильное коробление из-за высоких остаточных напряжений при охлаждении в холодной воде, либо низкую скорость охлаждения и соответственно ухудшение свойств большинства сплавов при закалке в горячей и кипящей воде.

При анализе современного состояния исследований в области снижения остаточных напряжений в алюминиевых сплавах можно выделить следующие подходы: механические методы [8–11], методы термической обработки [12, 13] и закалку в водно-полимерных средах [14–24].

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 8.1. «Высокопрочные свариваемые алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности с повышенной вязкостью разрушения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Закалка в водно-полимерной и криогенной средах

О перспективах использования в качестве закалочных сред водных растворов полимеров, обладающих свойством «обратной растворимости», заявлено еще в семидесятых годах прошлого столетия [19, 20]. Установлено, что изменение режима охлаждения в таких растворах, по сравнению с охлаждением в воде, связано с образованием на горячей поверхности металла тонкой пленки осаждающегося из раствора полимера, которая снова растворяется в воде при охлаждении поверхности металла. По мере остывания детали, эта пленка растворяется в растворе снова. Изменяя процентное содержание этих веществ в растворе можно регулировать скорость охлаждения применительно

к типу закаливаемого сплава и сечению детали, а также значительно уменьшить коробление и остаточные напряжения.

Преимущества закалочных сред на основе водных растворов полимеров очевидны: в отличие от масел – они не горят, не выделяют дыма, легко смываются с поверхности закаливаемых материалов; в отличие от воды – существенно уменьшается коробление и остаточные напряжения в алюминиевых сплавах, а также возможно регулировать скорость охлаждения, изменяя концентрацию полимеров в растворе [21].

За рубежом для снижения коробления при термической обработке полуфабрикатов и деталей из алюминиевых сплавов используют водно-полимерные среды с высококонцентрированной (до 40 %) добавкой полиалкиленгликоля (ПАГ).

В 1980-х годах большим коллективом сотрудников ВИАМ, НИОХ СО РАН и НИАТ была разработана малоконцентрированная закалочная среда (до 1,5 %) для конструкционных алюминиевых сплавов. Закалочная среда являлась водным раствором двух отечественных компонентов, обладающих свойством обратной растворимости: полиэтиленоксида (ПЭО) высокой молекулярной массы и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – оксиэтилированных алифатических спиртов и алкилфенолов. Подробное изучение механизма охлаждения в полимерной среде (ПЭО и ПАВ) показало, что этот механизм близок к механизму охлаждения в высококонцентрированной импортной среде на основе водных растворов ПАГ [22].

Изменяя концентрацию компонентов среды, можно в широком диапазоне варьировать скорость охлаждения деталей. Допустимое снижение скорости охлаждения и, соответственно, максимальная концентрация компонентов регламентируются необходимостью обеспечения комплекса заданных свойств закаливаемых деталей или полуфабрикатов (механических, коррозионных, характеристик усталости и трещиностойкости) и определяются прежде всего критической скоростью охлаждения сплава. Критическая скорость – это скорость охлаждения в интервале температур от 400 до 260 °С (для большинства алюминиевых сплавов), т. е. наименьшая скорость, позволяющая предотвратить распад пересыщенного алюминиевого твердого раствора в процессе охлаждения [22].

Результаты исследований показали, что малоконцентрированная среда с полимерными добавками ПЭО (S-A) и ПАВ (синтанол ДС-10) обеспечивает более равномерное охлаждение образцов по сравнению с охлаждением в воде, при этом снижается скорость охлаждения, что приводит к уменьшению степени коробления (рис. 1) [22].

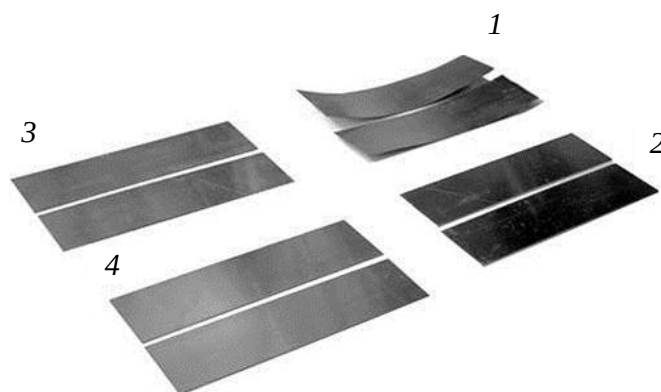


Рис. 1. Внешний вид пластин из сплава Д16ч. после закалки в разных средах:

- 1 – в воде; 2 – в растворе № 1 ПЭО (S-A) + ПАВ;
- 3 – в растворе № 2 ПЭО (S-A) + ПАВ – рабочий раствор;
- 4 – в растворе ПАГ (Aqua-Quench 260) [22]

Принципиальное отличие этой закалочной среды от импортных сред на основе ПАГ заключается в том, что она имеет низкую концентрацию полимеров в растворе (в сумме не более 2 %) по сравнению с концентрацией ПАГ (12–40 %) [22]. Благодаря малому содержанию полимеров облегчается смыл их остатков с поверхности закаленных деталей, повышается экологическая безопасность среды при ее утилизации, а также воды для промывания.

Еще одним из перспективных методов для уменьшения остаточных напряжений является закалка в криогенной среде (жидком азоте), которая в основном применяется для деталей, имеющих сложную геометрическую форму. По сравнению с водой жидкий азот имеет в ~11 раз меньшую теплоту парообразования (удельная теплота испарения воды составляет 539 кал/г, а жидкого азота 47,5 кал/г), поэтому на закаливаемых деталях мгновенно образуется тонкая устойчивая пленка газообразного азота. Режим пленочного кипения сохраняется в течение всего периода охлаждения детали, что обеспечивает ее минимальное коробление. Однако быстрое повышение температуры при воздействии пара ограничило широкое применение данного метода.

В работе [23] исследована взаимосвязь между остаточными напряжениями, вызванными закалкой в холодной воде, полимерной и криогенной средах, и деформацией тонкостенных деталей при механической обработке.

Цилиндрические тонкостенные детали из сплава 7075 системы Al–Zn–Mg–Cu термообработывали тремя вышеприведенными способами. Эффективность каждого метода оценивали путем измерения остаточных напряжений. Наличие остаточных напряжений связано с геометрической формой заготовки, толщиной и перепадами температуры в процессе закалки. Снижение остаточных напряжений при закалке является следствием уменьшения температурного градиента от центра заготовки к ее поверхности [23].

Для оценки эффективности методов закалки в полимерной и криогенной средах на снижение остаточных напряжений, по сравнению с закалкой в воде, также проведено несколько экспериментов на цилиндрических заготовках из сплава 7075-T6 диаметром 60 мм. Заготовки разделили на три группы и подвергли испытаниям в различных экспериментальных условиях. *Первую группу* заготовок нагревали в течение 20 мин при температуре $470 \pm 5^\circ\text{C}$ для последующей закалки. Далее детали закаливали в воде с температурой 25°C , после чего проводили старение в печи при температуре 120°C в течение 24 ч (режим термообработки – T6). Установлено, что старение снижает остаточные напряжения, вызванные закалкой, на 15 % [23]. *Вторую группу* заготовок после нагрева под закалку охлаждали в 32%-ном полимерном растворе ПАГ, а затем детали также подвергали старению. *Третью группу* заготовок после нагрева под закалку погружали на 30 мин в емкость с жидким азотом температурой -196°C . По истечении этого времени детали помещали в паровую камеру с давлением водяного пара 1,4 МПа до тех пор, пока температура деталей не достигнет $\sim 200^\circ\text{C}$, после чего также проводили искусственное старение.

По результатам проведенных исследований установлено, что при закалке деталей из алюминиевого сплава в холодной воде резкие температурные перепады и различные скорости охлаждения приводят к образованию очень высоких уровней остаточных напряжений: в поверхностной области – до 230 МПа, а в центральной части 100 МПа. В закаленных деталях сжимающие напряжения развиваются на поверхности, а растягивающие – в центре детали. В детали, подвергаемой закалке (охлаждению) в растворе ПАГ, уровень остаточных напряжений в центральной части составил 60 МПа, в поверхностной области 30 МПа, что значительно ниже, чем в детали, закаленной в холодной воде. Уровень остаточных напряжений в детали, закаленной в криогенной среде, составил в центральной части 70 МПа, в поверхностной области 50 МПа. Недостигнутый уровень ожидаемого снижения остаточных напряжений при данном методе связан с его сложной реализацией (рис. 2).

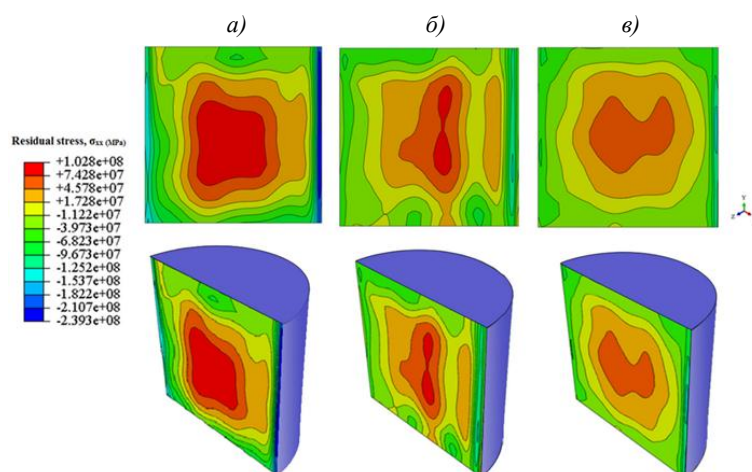


Рис. 2. Распределение остаточных напряжений в деталях из сплава 7075, закаленных в холодной воде (а), криогенной среде (б) и полиалкиленгликоле (в) [23]

В работе [24] также исследовано влияние закалки в криогенной среде на тонкостенную конструкцию по отношению к снижению остаточных напряжений и коробления, в сравнении с закалкой в холодной воде и в 30%-ном растворе ПАГ.

Объектом исследования являлись прямолинейные полые детали, изготовленные из высокопрочного алюминиевого сплава 7449 системы Al–Zn–Mg–Cu (рис. 3).

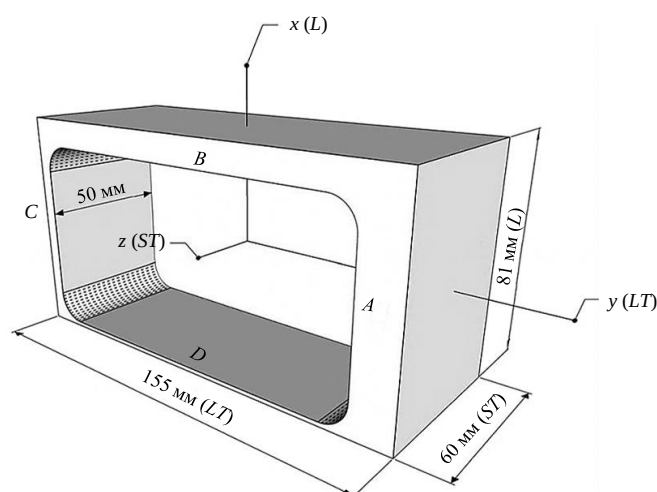


Рис. 3. Геометрическая форма и размеры детали из сплава 7449 [24]

Детали термообработывали с использованием вышеперечисленных методов, в том числе включая закалку в криогенной среде при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей обработкой паром с температурой до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. После чего оценивали величину остаточных напряжений.

Результаты измерения остаточных напряжений показали, что в детали, закаленной в растворе ПАГ, практически отсутствовали остаточные напряжения.

Установлено, что по сравнению с обычной закалкой в холодной воде использование раствора ПАГ и закалка в криогенной среде позволяют значительно (в 1,5 раза) снизить остаточные напряжения. Однако в то время как закалка в растворе ПАГ приводит к равномерному снижению остаточного напряжения и коробления по всей площади детали, закалка в криогенной среде оказывает локальный эффект и ограничивается областями, находящимися в непосредственной близости от воздействия пара (рис. 4 и 5).

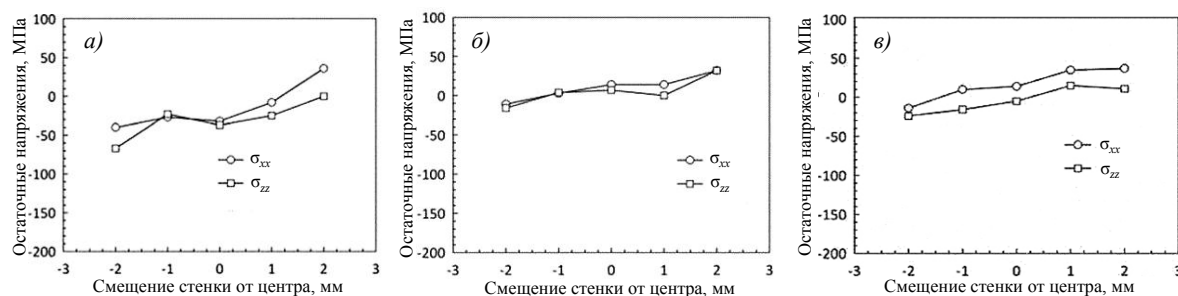


Рис. 4. Остаточные напряжения (σ) в стенке толщиной 5 мм детали из сплава 7449 после закалки в холодной воде (а), 30%-ном растворе полиалкиленгликоля (б) и криогенной среде (в) [24]

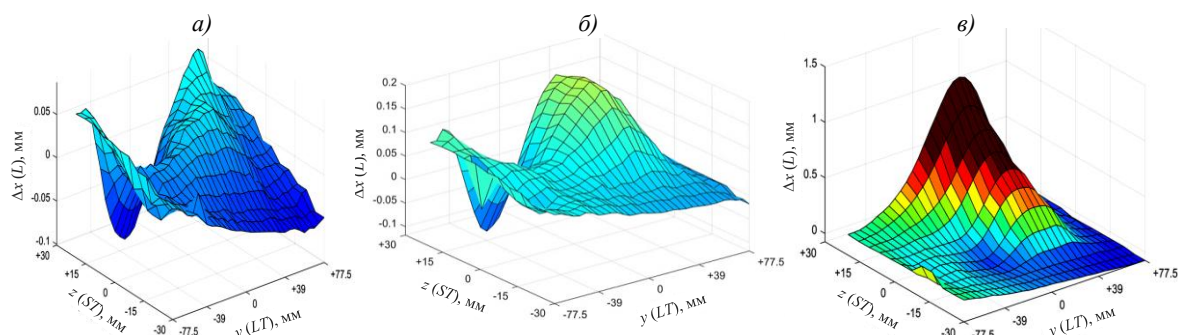


Рис. 5. Коробление стенки толщиной 1,5 мм детали из сплава 7449 после закалки в растворе полиалкиленгликоля (а), холодной воде (б) и криогенной среде (в) [24]

Таким образом, исследование закалки в водно-полимерной и криогенной средах показало, что применение данных методов позволяет значительно снизить уровень остаточных напряжений в деталях по сравнению с закалкой деталей в холодной воде. Однако закалка в криогенной среде требует дорогостоящего оборудования и уникальной оснастки для каждой конкретной геометрической формы детали и способна лишь локально снимать напряжения в алюминиевых сплавах, что делает ее гораздо менее эффективной по сравнению с закалкой в растворе ПАГ. В свою очередь закалка в ПАГ сопряжена с экологическими издержками, так как раствор необходимо утилизировать надлежащим образом после использования, а гель может загрязнять поверхность деталей, поэтому может потребоваться дополнительная очистка. Закалка в малоцентрированной полимерной среде на основе ПЭО и ПАВ обеспечивает более равномерное охлаждение образцов по сравнению с закалкой в холодной воде, что приводит к снижению коробления при сохранении необходимого уровня механических свойств. Благодаря малому содержанию полимеров, облегчается смыв их остатков с поверхности закаленных деталей, повышается экологическая безопасность среды при ее утилизации, а также воды для промывания.

Закалка с использованием плакирования

Для снижения закалочных остаточных напряжений в работе [25] предложен новый метод закалки с использованием плакирования, при котором высокотемпературный неорганический клей и алюминиевая фольга наносятся на поверхности пластин из сплава 7150 системы Al–Zn–Mg–Cu.

В качестве объекта исследования взяты образцы длиной 80 мм и шириной 40 мм из сплава 7150. Суть эксперимента состояла в том, что перед закалкой на образцы наносили плакирующий слой, состоящий из высокотемпературного неорганического клея, толщиной 0,2; 0,4 и 0,6 мм и алюминиевую фольгу.

Шесть поверхностей образца покрывали однородно распределенным неорганическим клеем, а затем поверхностный слой закрывали алюминиевой фольгой (рис. 6).

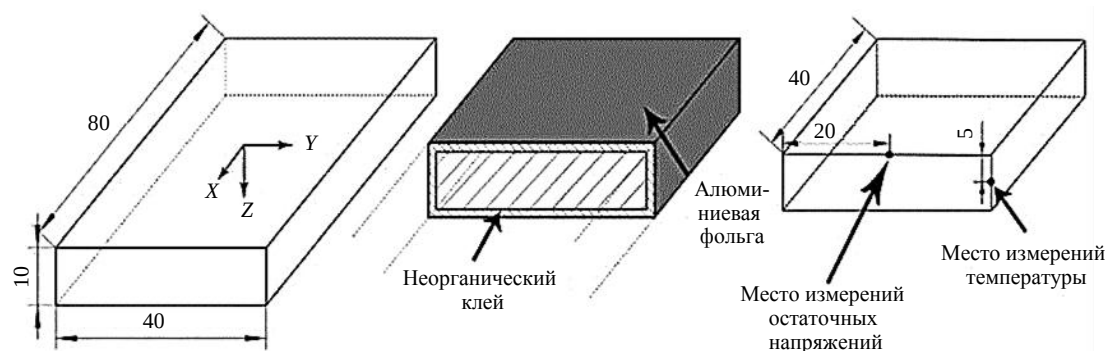


Рис. 6. Схема экспериментального образца [25]

Высокотемпературный неорганический клей обладает высокой термостойкостью – до 1200 °С, и выбран благодаря тому, что у него отсутствует устойчивость к горячей воде, поэтому его можно легко удалить после закалки.

После плакирования образцы сушили при температуре 90 °С в течение 1 ч, а затем при 150 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением на воздухе. Плакированные и неплакированные образцы подвергали нагреву под закалку при температуре 475 °С в течение 1,5 ч с последующим быстрым погружением их в воду.

Образцы без покрытия закаливали в горячей воде при температуре 90 °С, а затем опускали в холодную воду с температурой 25 °С. Плакированные образцы закаливали в холодной воде. Внешний вид образцов представлен на рис. 7.

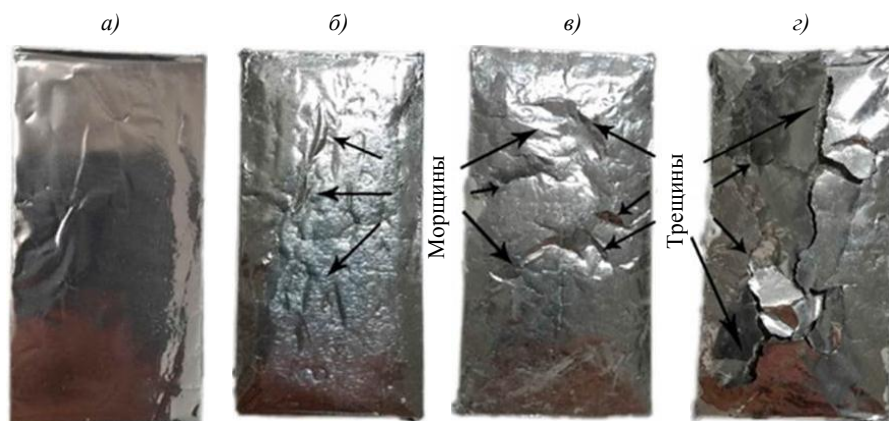


Рис. 7. Поверхность образцов перед (а) и после закалки с толщиной плакирующего слоя 0,2 (б); 0,4 (в) и 0,6 мм (г) [25]

Результаты измерения остаточных напряжений в образцах показали, что величина остаточных напряжений неплакированных образцов, закаленных в холодной и горячей воде, составила 142 и 81,4 МПа соответственно, а величина остаточных напряжений в плакированных образцах, закаленных в холодной воде, с толщиной плакирующего слоя 0,2; 0,4 и 0,6 мм составила соответственно 33,8; 27,4 и 14,2 МПа (рис. 8).

Результаты определения твердости по методу Виккерса (HV) показали, что HV образцов с толщиной плакирующего слоя 0,4 и 0,6 мм составила 190 и 191 ед., а для образцов, закаленных в холодной и горячей воде, 197 и 177 ед. соответственно. Основываясь на приведенных ранее результатах, испытания на растяжение проводили только для неплакированного образца, закаленного в холодной воде, и плакированных образцов с толщиной плакирующего слоя 0,4 и 0,6 мм. Предел прочности (σ_b) и относительное удлинение (δ) при растяжении составили: 581 МПа и 14,6 % – для образца с толщиной плакирующего слоя 0,4 мм; 581 МПа и 17,2 % – для образца с толщиной плакирующего слоя 0,6 мм; 593 и 15,7 % – для неплакированного образца, закаленного в холодной воде.

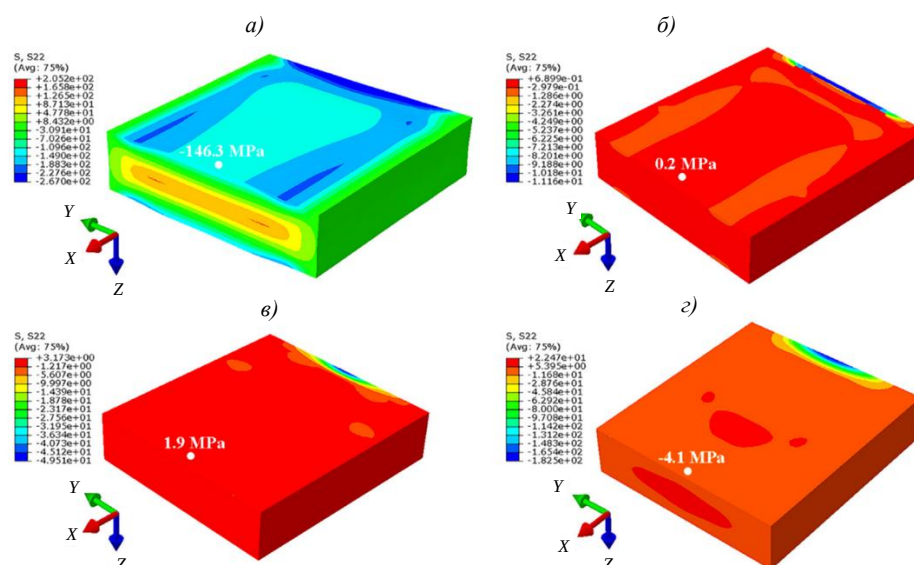


Рис. 8. Распределение остаточных напряжений в поперечном направлении образцов без покрытия, закаленных в холодной воде (а), и с плакирующим слоем толщиной 0,2 (б), 0,4 (в) и 0,6 мм (г) [25]

Таким образом, закалка с использованием плакирования оказала существенное влияние на снижение остаточных напряжений и не привела к снижению механических свойств.

Заключения

Рассмотрены различные методы снижения остаточных напряжений и коробления при закалке высокопрочных алюминиевых сплавов – закалка в водно-полимерной и криогенной средах, а также с использованием плакирования.

Установлено, что закалка в криогенной среде позволяет значительно снизить остаточные напряжения по сравнению с закалкой в холодной воде. Однако она оказывает локальный эффект, так как полностью снимает остаточные напряжения только в местах, непосредственно примыкающих к воздействию пара, а также требует дорогостоящего оборудования и уникальной оснастки для каждой конкретной геометрической формы детали, что ограничивает ее широкое распространение.

Показано, что по сравнению с обычной закалкой в холодной воде использование раствора ПАГ позволяет значительно (в ~1,5 раза) снизить остаточные напряжения и в отличие от закалки в криогенной среде обеспечивает равномерное снижение остаточных напряжений по всей площади сложноконтурных тонкостенных деталей. Однако закалка в ПАГ сопряжена с экологическими издержками, так как раствор необходимо утилизировать надлежащим образом, а гель может загрязнять поверхность деталей, в связи с чем требуется дополнительная очистка.

Малоконцентрированная закалочная среда (ПЭО (S-A) и ПАВ) обеспечивает более равномерное охлаждение образцов по сравнению с охлаждением в холодной воде, при этом снижается скорость охлаждения, что обеспечивает уменьшение коробления при сохранении требуемого уровня механических свойств. Вместе с тем закалка в малоконцентрированной среде благодаря малому содержанию полимеров – не более 2 % (по сравнению с концентрацией ПАГ: 12–40 %), обеспечивает более равномерный смыв остатков полимеров с поверхности закаленных деталей, поэтому повышается экологическая безопасность среды при ее утилизации, а также воды для промывания.

Одним из новых методов снижения остаточных напряжений в алюминиевых сплавах является закалка с использованием плакирования, при котором высокотемпературный

неорганический клей и алюминиевая фольга наносятся на поверхность детали. Снижение остаточных напряжений связано с корректировкой разности кривых охлаждения между поверхностью и серединой образцов из алюминиевого сплава 7150 и снятием поверхностных сжимающих напряжений с помощью плакирующего слоя. Однако использование данного метода представляется сложно реализуемым в условиях промышленного производства.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
2. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З., Каблов Е.Н. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2001. 192 с.
3. Оглодков М.С., Щетинина Н.Д., Рудченко А.С., Пантелеев М.Д. Направления развития перспективных алюминий-литиевых сплавов для авиационно-космической техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
4. Бенариев И., Бер Л.Б., Антипов К.В., Сбитнева С.В. Тенденции развития деформируемых сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu). Часть 1 (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 14–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-14-22.
5. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Коновалов А.Н., Нефедова Ю.Н. Перспективы применения в авиационных конструкциях слоистых металлополимерных материалов на основе алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
6. Антипов В.В., Григорьев М.В., Коновалов А.Н., Мешков А.А., Серебренникова Н.Ю. Изучение влияния режимов клепки на малоцикловую усталость клепаных соединений листов, изготовленных из алюминий-литиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-3-8.
7. Коптюг В.А., Фридляндер И.Н., Михайлова И.Ф. и др. Охлаждающие среды с полимерными добавками для малодеформационной закалки алюминиевых сплавов // Металловедение алюминиевых сплавов. М.: Наука, 1985. С. 55–60.
8. Moazam M.A., Honarpisheh M. Residual stress formation and distribution due to precipitation hardening and stress relieving of AA7075 // Materials Research Express. 2019. No. 6. DOI: 10.1088/2053-1591/ab59b6.
9. Koc M., Culp J., Altan T. Prediction of residual stresses in quenched aluminum blocks and their reduction through cold working processes // Journal of Materials Processing Technology. 2006. No. 174. P. 342–354. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.02.007.
10. Lin G.Y., Zhang H., Zhu W. et al. Residual stress in quenched 7075 aluminum alloy thick plates // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2003. No. 13. P. 641–644. DOI: 10.4236/msce.2021.94002.
11. Robinson J.S., Hossain S., Truman C.E. et al. Residual stress in 7449 aluminium alloy forgings // Materials Science and Engineering: A. 2010. No. 527. P. 2603–2612. DOI: 10.1016/J.MSEA.2009.12.022.
12. Robinson J.S., Tanner D.A. Residual stress development and relief in high strength aluminium alloys using standard and retrogression thermal treatments // Materials Science and Technology. 2003. No. 19. P. 512–518. DOI: 10.1179/026708303225001939.
13. Sun Y.S., Jiang F.L., Zhang H., Su J., Yuan W.H. Residual stress relief in Al–Zn–Mg–Cu alloy by a new multistage interrupted artificial aging treatment // Materials and Design. 2016. No. 92. P. 281–287. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.12.004.
14. Bates C.E., Totten G.E. Procedure for quenching media selection to maximize tensile properties and minimise distortion in aluminium-alloy parts // Heat Treatment of Metals. 1988. No. 15. P. 89–97. DOI: 10.1007/BF02831618.
15. Hilder N. Polymer quenchants – a review // Heat Treatment of Metals. 1986. No. 13. P. 15–26.
16. Hilder N. The behavior of polymer quenchants. University of Aston in Birmingham. 1988. 404 p.
17. Zhang J., Deng Y.L., Yang W. et al. Design of the multi-stage quenching process for 7050 aluminum alloy // Materials and Design. 2014. No. 56. P. 334–344. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.09.029.

18. Tanner D.A., Robinson J.S. Reducing residual stress in 2014 aluminum alloy die forgings // *Materials and Design*. 2008. No. 29. P. 1489–1496. DOI: 10.1016/j.matdes.2007.07.002.
19. Колобнев Н.И., Сенаторова О.Г. Закономерности изменения свойств при закалке // *Металловедение алюминия и его сплавов: справочник*. М.: Металлургия, 1983. С. 143–180.
20. Schimanski K. Heat Treatment and Distortion – Challenge for Aircraft Industries // *Proceedings of ICAA-12*. Bremen, 2012. P. 68–73.
21. Иванов А.Л., Сидельников В.В., Нечайкина Т.А., Козлова О.Ю. Влияние малодеформационной закалки на комплекс свойств листовых деталей из алюминиевых сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2021. № 10. С. 9–15.
22. Иванов А.Л., Сенаторова О.Г., Митасов М.М., Антипов В.В., Страупенек М.Е., Тормышева Н.Ю. Кинетика охлаждения листовых деталей из алюминиевых сплавов при малодеформационной закалке в полимерной среде // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2017. № 11 (749). С. 31–36.
23. Masoudi S., Amirian Gh., Saeedi Eh., Ahmadi M. The effect of quench-induced residual stresses on the distortion of machined thin-walled parts // *Journal of materials Engineering and performance*. 2015. No. 24. P. 3933–3941. DOI: 10.1007/s11665-015-1695-7.
24. Robinson J.S., Donovan A.O., Wimpory R.C. Uphill quenching to reduce residual stress in aluminium alloy 7449 hollow structures // *Experimental mechanics*. 2022. No. 62. P. 1411–1420. DOI: 10.1007/s11340-022-00836-8.
25. Liu J., Jiang F., Tang M. et al. Reduced residual stress and retained properties in Al–Zn–Mg–Cu alloys using a novel cladding quenching process // *Journal of materials research and technology*. 2020. No. 9. P. 7201–7209. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.04.080.

References

1. Kablov E.N. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
2. Illarionov E.I., Kolobnev N.I., Gorbunov P.Z., Kablov E.N. *Aluminum alloys in aerospace engineering*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: Nauka, 2001, 192 p.
3. Oglodkov M.S., Shchetinina N.D., Rudchenko A.S., Panteleev M.D. Directions of the development of promising aluminum-lithium alloys for aerospace engineering (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 19–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-19-29.
4. Benarieb I., Ber L.B., Antipov K.V., Sbitneva S.V. Trends in development of wrought alloys of Al–Mg–Si–(Cu) system. Part 1 (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 14–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-14-22.
5. Antipov V.V., Serebrennikova N.Yu., Konovalov A.N., Nefedova Yu.N. Perspectives of application of fiber metal laminate materials based on aluminum alloys in aircraft design. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 45–53. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-45-53.
6. Antipov V.V., Grigoryev M.V., Konovalov A.N., Meshkov A.A., Serebrennikova N.Yu. Research of the influence of riveting on the low-cycle fatigue of riveted connection sheets of aluminum-lithium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-3-8.
7. Koptuyug V.A., Fridlyander I.N., Mikhailova I.F. et al. Cooling media with polymer additives for low-deformation hardening of aluminum alloys. *Metallurgy of aluminum alloys*. Moscow: Nauka, 1985, pp. 55–60.
8. Moazam M.A., Honarpisheh M. Residual stress formation and distribution due to precipitation hardening and stress relieving of AA7075. *Materials Research Express*, 2019, no. 6. DOI: 10.1088/2053-1591/ab59b6.
9. Koc M., Culp J., Altan T. Prediction of residual stresses in quenched aluminum blocks and their reduction through cold working processes. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, no. 174, pp. 342–354. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.02.007.
10. Lin G.Y., Zhang H., Zhu W. et al. Residual stress in quenched 7075 aluminum alloy thick plates. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2003, no. 13, pp. 641–644. DOI: 10.4236/msce.2021.94002.
11. Robinson J.S., Hossain S., Truman C.E. et al. Residual stress in 7449 aluminium alloy forgings. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, no. 527, pp. 2603–2612. DOI: 10.1016/J.MSEA.2009.12.022.

12. Robinson J.S., Tanner D.A. Residual stress development and relief in high strength aluminium alloys using standard and retrogression thermal treatments. *Materials Science and Technology*, 2003, no. 19, pp. 512–518. DOI: 10.1179/026708303225001939.
13. Sun Y.S., Jiang F.L., Zhang H., Su J., Yuan W.H. Residual stress relief in Al–Zn–Mg–Cu alloy by a new multistage interrupted artificial aging treatment. *Materials and Design*, 2016, no. 92, pp. 281–287. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.12.004.
14. Bates C.E., Totten G.E. Procedure for quenching media selection to maximize tensile properties and minimise distortion in aluminium-alloy parts. *Heat Treatment of Metals*, 1988, no. 15, pp. 89–97. DOI: 10.1007/BF02831618.
15. Hilder N. Polymer quenchants – a review. *Heat Treatment of Metals*, 1986, no. 13, pp. 15–26.
16. Hilder N. The behavior of polymer quenchants. University of Aston in Birmingham, 1988, 404 p.
17. Zhang J., Deng Y.L., Yang W. et al. Design of the multi-stage quenching process for 7050 aluminium alloy. *Materials and Design*, 2014, no. 56, pp. 334–344. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.09.029.
18. Tanner D.A., Robinson J.S. Reducing residual stress in 2014 aluminum alloy die forgings. *Materials and Design*, 2008, no. 29, pp. 1489–1496. DOI: 10.1016/j.matdes.2007.07.002.
19. Kolobnev N.I., Senatorova O.G. Patterns of changes in properties during hardening. *Metallurgy of aluminum and its alloys: a reference book*. Moscow: Metallurgiya, 1983, pp. 143–180.
20. Schimanski K. Heat Treatment and Distortion – Challenge for Aircraft Industries. *Proceedings of ICAA-12*. Bremen, 2012, pp. 68–73.
21. Ivanov A.L., Sidelnikov V.V., Nechaikina T.A., Kozlova O.Yu. Influence of low-deformation hardening on the complex of properties of sheet parts from aluminum alloys. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2021, no. 10, pp. 9–15.
22. Ivanov A.L., Senatorova O.G., Mitasov M.M., Antipov V.V., Straupenek M.E., Tormysheva N.Yu. Kinetics of cooling of sheet parts made of aluminum alloys during low-deformation hardening in a polymeric medium. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2017, no. 11 (749), pp. 31–36.
23. Masoudi S., Amirian Gh., Saeedi Eh., Ahmadi M. The effect of quench-induced residual stresses on the distortion of machined thin-walled parts. *Journal of materials Engineering and performance*, 2015, no. 24, pp. 3933–3941. DOI: 10.1007/s11665-015-1695-7.
24. Robinson J.S., Donovan A.O., Wimpory R.C. Uphill quenching to reduce residual stress in aluminium alloy 7449 hollow structures. *Experimental mechanics*, 2022, no. 62, pp. 1411–1420. DOI: 10.1007/s11340-022-00836-8.
25. Liu J., Jiang F., Tang M. et al. Reduced residual stress and retained properties in Al–Zn–Mg–Cu alloys using a novel cladding quenching process. *Journal of materials research and technology*, 2020, no. 9, pp. 7201–7209. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.04.080.

Информация об авторах

Нефедова Юлия Николаевна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шляпникова Татьяна Анатольевна, заместитель начальника лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Иванов Андрей Леонидович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Сидельников Василий Васильевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yulia N. Nefedova, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Andrey L. Ivanov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 10.05.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.05.2023.
The article was submitted 10.05.2023; approved and accepted for publication after reviewing 16.05.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-34-55

БИСМАЛЕИНИМИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ (обзор)*. Часть 2

А.Л. Шошева¹, К.Р. Ахмадиева¹, М.И. Валуева¹, А.В. Начаркина¹

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

Аннотация. Представлена вторая часть обзора научно-технической информации в области бисмалеинимидных (БМИ) связующих. Показаны модификации бисмалеинимидных связующих эпоксидными смолами, бензоксазинами, циановыми эфирами и термопластами. Рассмотрены наиболее значимые физико- и термомеханические свойства полимерных матриц на основе модифицированных бисмалеинимидных связующих и их основные преимущества. Описаны современные подходы к синтезу и переработке термостойких бисмалеинимидных связующих.

Ключевые слова: бисмалеинимидные связующие, термостойкие полимеры, 4,4'-бисмалеинимидодифенилметан, диаллилбисфенол А, эпоксидные смолы, бензоксазины, циановые эфиры, термопласты

Для цитирования: Шошева А.Л., Ахмадиева К.Р., Валуева М.И., Начаркина А.В. Бисмалеинимидные связующие (обзор). Часть 2 // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-34-55.

Scientific article

BISMALEIMIDE RESINS (review). Part 2

A.L. Shosheva¹, K.R. Akhmadieva¹, M.I. Valueva¹, A.V. Nacharkina¹

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 current paper is the second part of the scientific and technical review of bismaleimide (BMI) resins chemistry. Shows the modification of bismaleimide binders with epoxy resins, benzoxazines, cyanate esters and thermoplastics. The most significant physical and thermomechanical properties of polymer matrices based on modified bismaleimide resins and their main advantages are considered. Modern approaches to the synthesis and processing of heat-resistant bismaleimide resins are described.

Keywords: bismaleimide resins, heat-resistant polymers, 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane, diallyl bisphenol A, epoxy resins, benzoxazine, cyanate esters, thermoplastics

For citation: Shosheva A.L., Akhmadieva K.R., Valueva M.I., Nacharkina A.V. Bismaleimide resins (review). Part 2. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-34-55.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 10 (116), 2022.

Введение

Бисмалеинимидные (БМИ) связующие представляют собой класс высокоэффективных термореактивных полимеров, обладающих уникальными свойствами для промышленного применения, особенно в материалах авиационной отрасли [1–3]. Для отвержденных БМИ-связующих характерны такие свойства, как высокая температура стеклования (230–380 °C), технологичность, низкая воспламеняемость, постоянные электрические свойства и способность сохранять физико-механические свойства при повышенных температурах [4–8]. Мономеры БМИ представляют собой молекулы с двумя концевыми малеимидными группами и ароматическими фрагментами. Малеимидная функциональная группа способна подвергаться ряду химических реакций по типу присоединения. Преимуществом реакции присоединения является то, что она протекает без выделения летучих веществ, что положительно сказывается на отвержденной матрице. Мономеры бисмалеинимидов способны гомополимеризоваться при высоких температурах (>180 °C), что приводит к образованию сильно сшитой полимерной сетки. Благодаря высокой степени сшивки отвержденный полимер имеет высокую температуру стеклования и повышенную хрупкость, присущую большинству сшитых термореактивных полимеров. Так, компания Ciba Geigy впервые показала, что совмещение 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и сомономера диаллилбисфенола А (DABA) улучшает прочностные характеристики полимерной матрицы [9]. Модификация БМИ-связующих возможна за счет химических реакций мономеров бисмалеинимидов с различными сомономерами, с помощью которых улучшаются физико-механические свойства отвержденной матрицы, а также повышается технологичность связующего.

Данная статья является продолжением обзора по бисмалеинимидным связующим [10]. В первой части были рассмотрены способы получения БМИ-мономеров и модификации диаминами, аллильными и пропенильными соединениями. Во второй части публикации представлены варианты модификации бисмалеинимидных БМИ-связующих эпоксидными смолами, бензоксазинами, циановыми эфирами и термoplastами.

Модификация эпоксидными смолами

Эпоксидные смолы являются востребованными полимерами в современной промышленности композиционных материалов. Высокие эксплуатационные характеристики в сочетании с превосходной технологичностью позволяют использовать их в качестве матрицы полимерных композитов для широкого применения. Тем не менее применение эпоксидных смол ограничено низкими температурами стеклования и низкой рабочей температурой – до 140 °C. В то время как бисмалеинимиды, наоборот, более термостойкие (с рабочей температурой до 250 °C), но обладают низкой технологичностью [11]. Так, модификация бисмалеинимидных связующих эпоксидной смолой используется для улучшения технологичности, термостойкости и ударной вязкости. Как правило, эта модификация реализуется совместно с другими компонентами, так как сама по себе эпоксидная смола не вступает в реакцию с бисмалеинимидами, хотя предполагается, что она может способствовать гомополимеризации бисмалеинимидов за счет образования цвиттер-ионного аддукта [12]. Одним из недостатков данной модификации является то, что добавление эпоксидной смолы плохо сказывается на термостойкости получаемого связующего. Благодаря различной реакционной способности основных компонентов БМИ-связующих, существует несколько способов, с помощью которых вводят эпоксидные смолы для образования единой полимерной сетки. Например, эпоксидную смолу можно добавить в широко используемую смесь 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) (рис. 1).

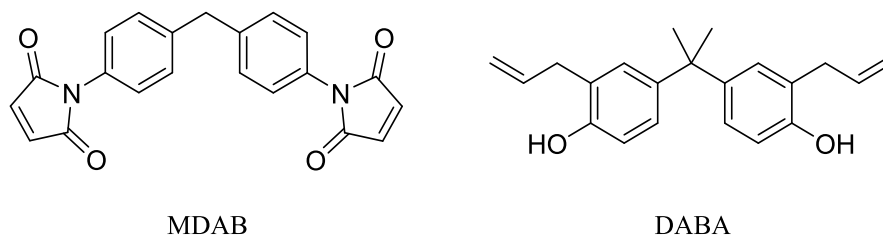


Рис. 1. Формула 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA)

На рис. 2 показано взаимодействие гидроксильной группы в молекуле DABA с эпоксидной группой диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA) посредством реакции нуклеофильного присоединения и раскрытия эпоксидного цикла при температуре $<160\text{ }^{\circ}\text{C}$. При более высокой температуре малеимидная группа MDAB начинает взаимодействовать с аллильным компонентом [13].

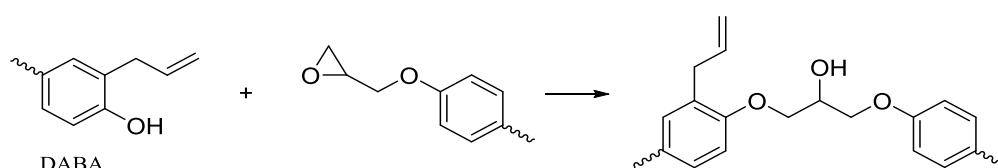


Рис. 2. Схема реакции диаллилбисфенола А (DABA) с диглицидиловым эфиром бисфенола А (DGEBA)

Эпоксидные смолы, как и бисмалеинимиды, могут вступать в реакцию с диаминами (рис. 3) [14]. Так, эпоксидная смола тетраглицидил 4,4'-диаминодифенилметана (TGDDM) отверждается ароматическими диаминами (например, 4,4'-диаминодифенилсульфоном (DDS)) и широко используется в качестве матричного материала в конструкционных композитах в авиационной и аэрокосмической промышленности. Однако у такого материала есть два основных недостатка: хрупкость и высокий уровень водопоглощения, что ухудшает физико-механические свойства отвержденного связующего. Вариантом решения данной проблемы является модификация данного связующего бисмалеинимидом MDAB, отвержденная матрица которого обладает более жесткой структурой, высокой температурой стеклования, термостабильностью и незначительной склонностью к поглощению воды.

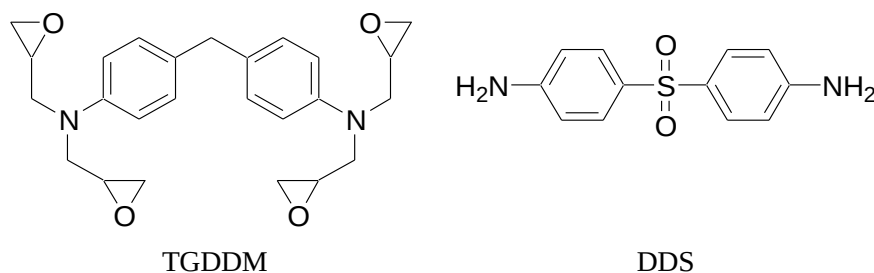
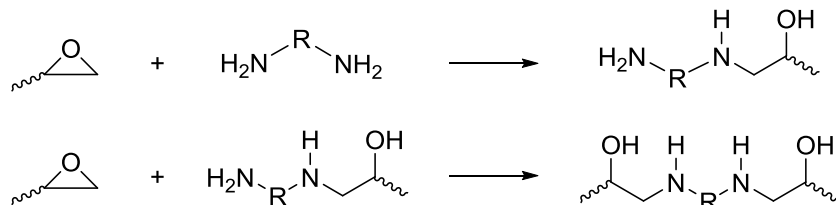


Рис. 3. Формулы N,N,N',N'-тетраглицидил 4,4'-диаминодифенилметана (TGDDM) и 4,4'-диаминодифенилсульфона (DDS)

В процессе отверждения подобной системы формируются две различные молекулярные сетки: первая – из-за сшивания компонентов эпоксидной смолы и диамина, а

вторая – из-за реакции гомополимеризации бисмалеинимида, которая протекает с большей скоростью (рис. 4). Однако образующийся вторичный амин в результате взаимодействия эпоксидной смолы с диамином может реагировать с двойной связью бисмалеинимида с образованием сетки поперечных связей [15].

Реакция эпоксидной смолы с диамином



Реакция присоединения по Михаэлю между диамином и бисмалеинимидом

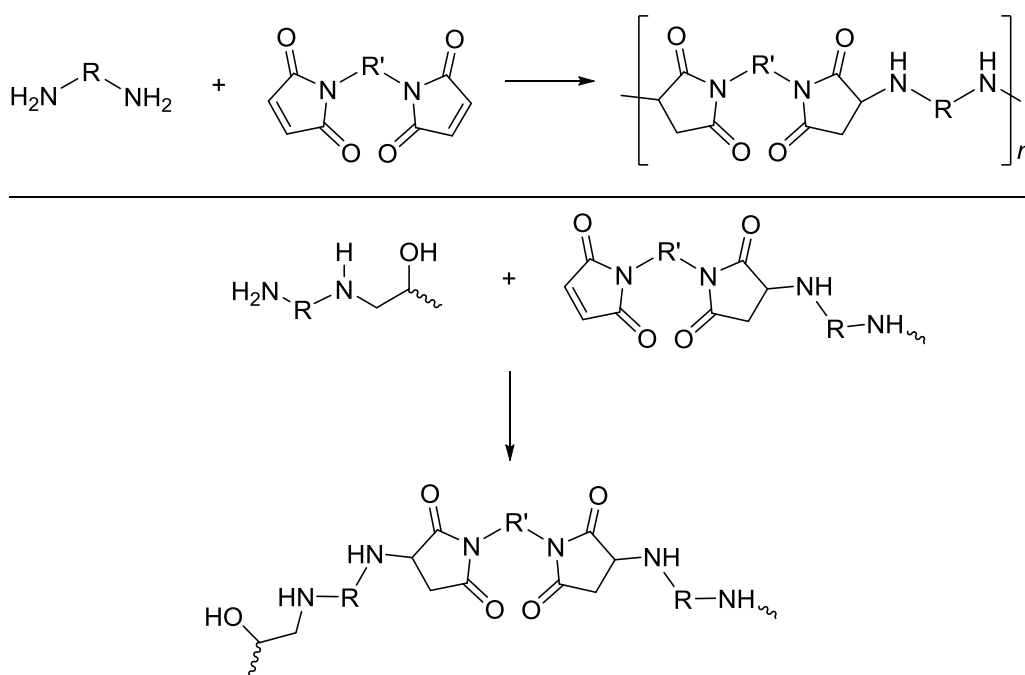


Рис. 4. Схема реакций эпоксидной смолы и бисмалеинимида с диамином [16]

Несмотря на различные скорости образования связей, согласно термомеханическим испытаниям, образуются взаимопроникающие полимерные сетки. При увеличении содержания в составе композиции MDAB незначительно снижается трещиностойкость, однако модуль упругости при изгибе, наоборот, увеличивается (рис. 5) [17]. Наличие бисмалеинимида незначительно снижает водопоглощение, а пластифицирующее действие поглощенной воды постепенно снижается по мере увеличения его количества в системе [18].

Добавление 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана к модифицированной эпоксидной смоле положительно сказывается на физико-механических свойствах связующего, где эпоксидную смолу 2,2-бис(4-глицидилоксифенил)пропана (DGEBA) модифицируют введением полидиметилсилоксана с гидроксильной концевой группой (HTPDMS) с γ -аминотриэтоксисиланом (γ -APS) в качестве сшивающего агента (табл. 1) [19].

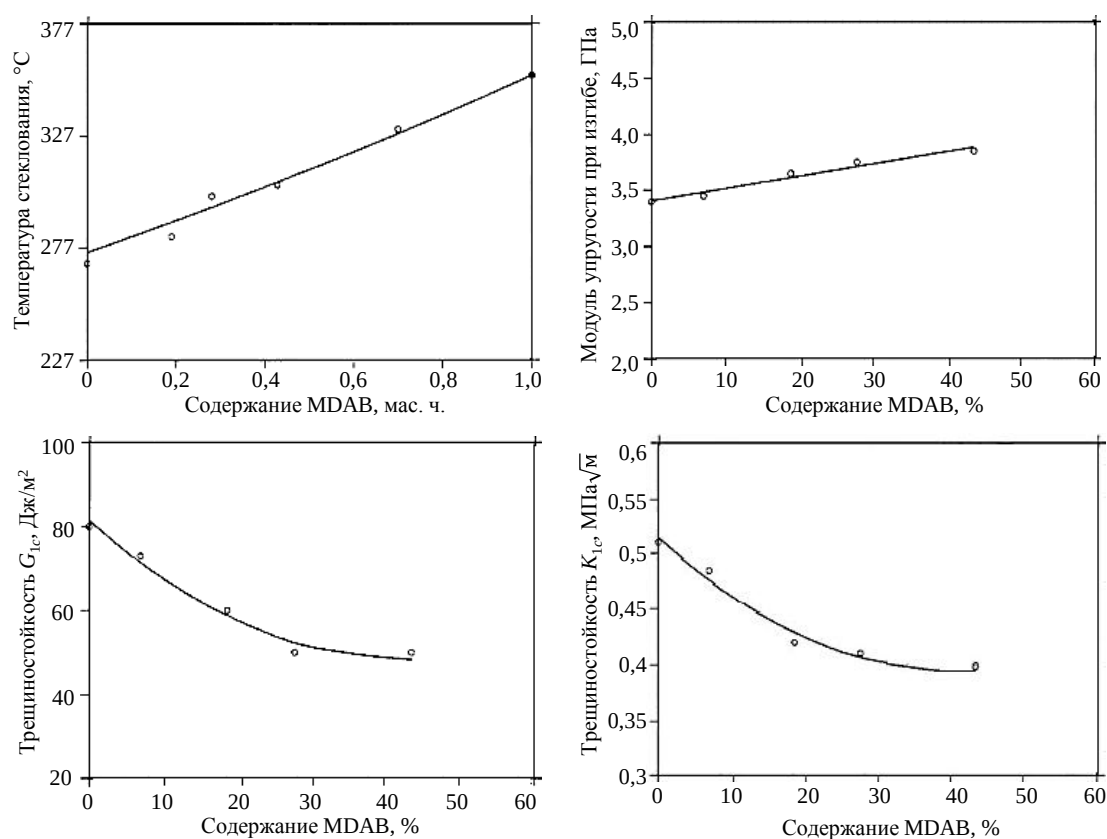


Рис. 5. Термомеханические свойства полимерной матрицы на основе N,N,N',N'-тетраглицидил 4,4'-диаминодифенилметана (TGDDM), 4,4'-диаминодифенилсульфона (DDS) и 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB)

Таблица 1

Физико-механические свойства композиции на основе полидиметилсилоксана (HTPDMS), 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и 2,2-бис(4-глицидилоксифенил)пропана (DGEBA) в различных массовых соотношениях

Соотношение DGEBA/HTPDMS/MDAB	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Трещиностойкость K_{1c} , $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$
100/00/00	63 ± 9	$2,75 \pm 0,04$	110 ± 10	$1,81 \pm 0,04$	$1,14 \pm 0,10$
100/05/00	40 ± 3	$2,27 \pm 0,03$	71 ± 6	$1,73 \pm 0,04$	$2,31 \pm 0,05$
100/10/00	34 ± 4	$2,12 \pm 0,03$	52 ± 4	$1,71 \pm 0,03$	$2,61 \pm 0,04$
100/15/00	27 ± 5	$1,85 \pm 0,04$	49 ± 2	$1,37 \pm 0,03$	$2,93 \pm 0,15$
100/10/05	39 ± 2	$2,21 \pm 0,04$	65 ± 3	$1,80 \pm 0,03$	$2,06 \pm 0,09$
100/10/10	47 ± 5	$2,47 \pm 0,03$	74 ± 3	$1,81 \pm 0,04$	$1,80 \pm 0,08$
100/10/15	51 ± 3	$2,55 \pm 0,03$	78 ± 5	$1,86 \pm 0,04$	$1,54 \pm 0,05$
100/00/05	66 ± 9	$2,82 \pm 0,04$	111 ± 9	$2,04 \pm 0,04$	$1,13 \pm 0,05$
100/00/10	71 ± 4	$2,88 \pm 0,03$	127 ± 7	$2,28 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,09$
100/00/15	85 ± 5	$3,05 \pm 0,04$	133 ± 5	$2,60 \pm 0,04$	$0,98 \pm 0,08$

Примечание. Режим отверждения: при 150 °C в течение 1,5 ч, при 220 °C в течение 1 ч и при 250 °C в течение 3 ч.

Значения пределов прочности при растяжении и изгибе модифицированной силоксаном эпоксидной смолы снижаются с увеличением содержания полидиметилсилоксана, что объясняется гибкой структурой Si–O–Si. Добавление в эпоксидную смолу бисмалеинимида, напротив, повышает предел прочности при растяжении. Это связано с результатом перекрестного взаимодействия бисмалеинимида с эпоксидной смолой и увеличением плотности сшивки полимера. Однако с увеличением концентрации 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана уменьшается трещиностойкость, но повышаются температура стеклования и температура начала термоокислительной деструкции.

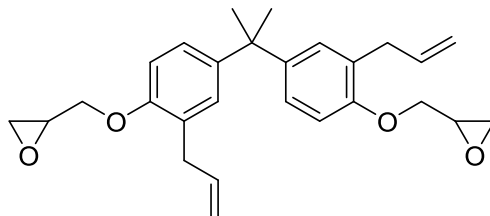


Рис. 6. Формула диглицидилового эфира диаллилбисфенола А (DADGBPA)

В исследовании [20] синтезировали многофункциональный мономер диглицидилового эфира диаллилбисфенола А (DADGBPA), содержащий эпоксидные и аллильные функциональные группы (рис. 6). Взаимодействие такого мономера с бисмалеинимидом приводит к получению полимерной матрицы с улучшенными термическими свойствами и лучшими эксплуатационными характеристиками при высокой температуре по сравнению с обычными эпоксидными смолами.

Модификация цианэфирными смолами

Связующие на основе циановых эфиров представляют собой еще один важный класс термореактивных полимеров, которые используются в качестве матриц в композициях как в аэрокосмической технике, так и в микроэлектронике [21]. Низкая вязкость мономеров и форполимеров облегчает переработку цианэфирных связующих с использованием различных традиционных технологий. Полимерные матрицы на основе циановых эфиров обладают высокой термостойкостью (температура стеклования находится в интервале температур от 200 до 400 °С), имеют хорошие диэлектрические свойства, радиопрозрачность и низкое водопоглощение. Однако циановые эфиры, по сравнению с эпоксидными смолами и бисмалеинимидами, имеют низкую плотность поперечных связей и в связи с этим повышенную ударную вязкость [22]. При модификации бисмалеинимидов циановыми эфирами улучшается технологичность и прочностные характеристики связующего при сохранении термостойкости. Таким образом, модифицированный полимер может иметь хорошую ударную вязкость и высокую температуру стеклования. Композиции на основе бисмалеинимидов и циановых эфиров запатентованы и известны как бисмалеинимид-триазиновые смолы [23]. Ранее был коммерчески доступен состав Skyflex®BT на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (BACU) от химической компании Mitsubishi Gas Chemical Co (рис. 7). Такие смолы содержат 10–60 % (по массе) БМИ-мономеров, температура стеклования отвержденной матрицы находится в интервале температур 230–290 °С, а рабочая температура составляет 180–210 °С [24]. Благодаря высокой рабочей температуре и низкой диэлектрической проницаемости бисмалеинимид-триазиновые смолы используют для создания печатных плат.

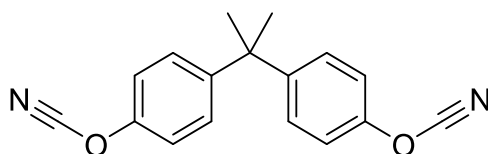


Рис. 7. Формула 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (BACU)

При отверждении цианового эфира происходит циклотримеризация с образованием термостойкого триазинового цикла и разветвленной полимерной сетки [25]. Ранее предполагалось, что в результате взаимодействия цианового эфира с бисмалеинимидом образуется пиримидиновый цикл, представленный на рис. 8, но так и не удалось экспериментально подтвердить данную структуру. Обнаружено, что компоненты подвергаются независимой полимеризации.

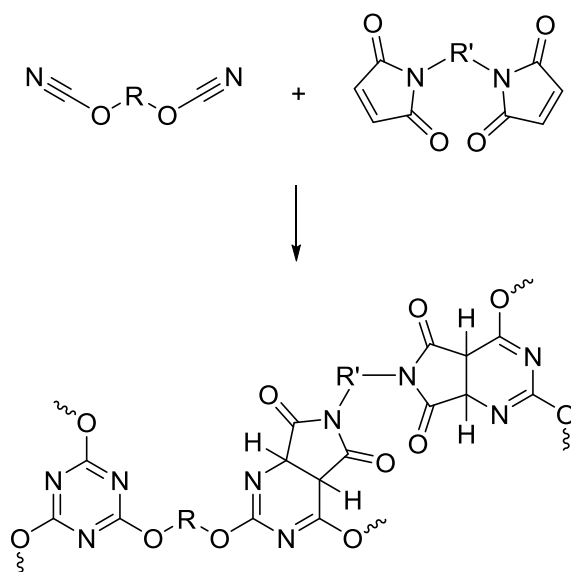


Рис. 8. Предположительная схема реакции мономеров цианового эфира и бисмалеинимида

В настоящее время общепризнано, что циановые эфиры и бисмалеинимиды не взаимодействуют друг с другом, а вместо этого образуют взаимопроникающую полимерную сетку [26]. В отвержденной матрице наблюдаются две температуры стеклования, что является результатом разделения микрофаз, вызванного двумя несовместимыми полимерами. Хотя подобные композиции обладают хорошими механическими свойствами, их рабочая температура ограничена температурой стеклования полициануратной сетки.

В работе [27] предположили, что структурное сходство компонентов 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (BMIP) и 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (BACU) может привести к минимуму фазового расслоения во взаимопроникающей полимерной сетке при отверждении (рис. 9).

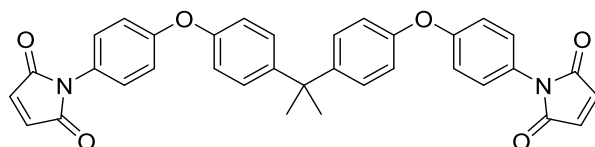


Рис. 9. Формула 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (BMIP)

Так, при добавлении ВМР к циановому эфиру значения прочности при растяжении снижаются, потому что отвержденные матрицы бисмалеинимидов характеризуются плохими свойствами при растяжении. Однако увеличенное содержание бисмалеинимида в смеси с циановым эфиром приводит как к повышению прочности при изгибе, так и трещиностойкости, но практически не влияет на температуру стеклования (табл. 2). Несмотря на то, что отвержденные композиции с преобладанием цианового эфира в составе имеют гомогенную структуру, при обогащении смеси бисмалеинимидом все же происходит микрофазовое разделение.

Таблица 2

**Механические свойства композиций
на основе 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (ВМР)
и 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (ВАСУ) в различных массовых соотношениях**

Свойства	Значения свойств				
	ВАСУ	при содержании ВМР, % (по массе)			
		10	20	30	40
Предел прочности при растяжении, МПа	70	68	64	59	46
Удлинение, %	2,4	2,3	2,3	2,1	1,6
Модуль упругости при растяжении, ГПа	3,14	3,10	3,53	3,83	3,60
Предел прочности при изгибе, МПа	95	100	105	114	117
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа $\sqrt{м}$	3,8	3,5	3,4	4,1	5,3
Примечание. Режим отверждения: при 150 °С в течение 1,5 ч, при 220 °С в течение 1 ч и при 250 °С в течение 3 ч.					

Одним из решений проблемы независимой полимеризации цианового эфира и БМИ стала модификация молекул цианового эфира, с помощью которой возможна химическая реакция с мономерами бисмалеинимидов. Для этого используют аллильные или пропенильные производные циановых эфиров – например, 2,2-бис(3-аллил-4-цианатофенил)пропана (ВАСР) или 2,2-бис(3-пропенил-4-цианатофенил)пропана (ВРСР), представленные на рис. 10.

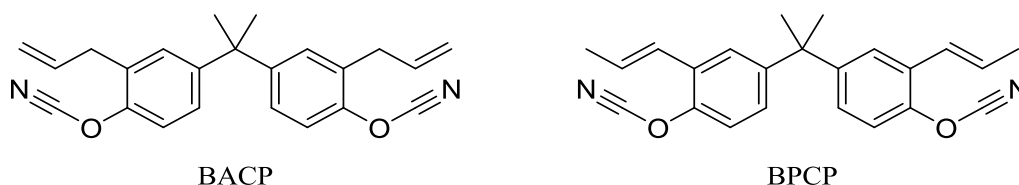


Рис. 10. Формулы 2,2-бис(3-аллил-4-цианатофенил)пропана (ВАСР)
и 2,2-бис(3-пропенил-4-цианатофенил)пропана (ВРСР)

Известно, что бисмалеинимиды реагируют с аллильными и пропенильными производными по реакции Дильса–Альдера. В случае аллилфенилцианата (ВАСР) весьма вероятно, что тримеризация цианата либо предшествует реакции Дильса–Альдера, либо конкурирует с ней. Согласно исследованиям [28], термическая циклотримеризация цианэфирной группы является преобладающей реакцией. Предполагаемый механизм реакции представлен на рис. 11. Благодаря совместной реакции цианового эфира и БМИ образуется связанная взаимопроникающая полимерная сетка и отвержденное связующее имеет одно значение температуры стеклования [29].

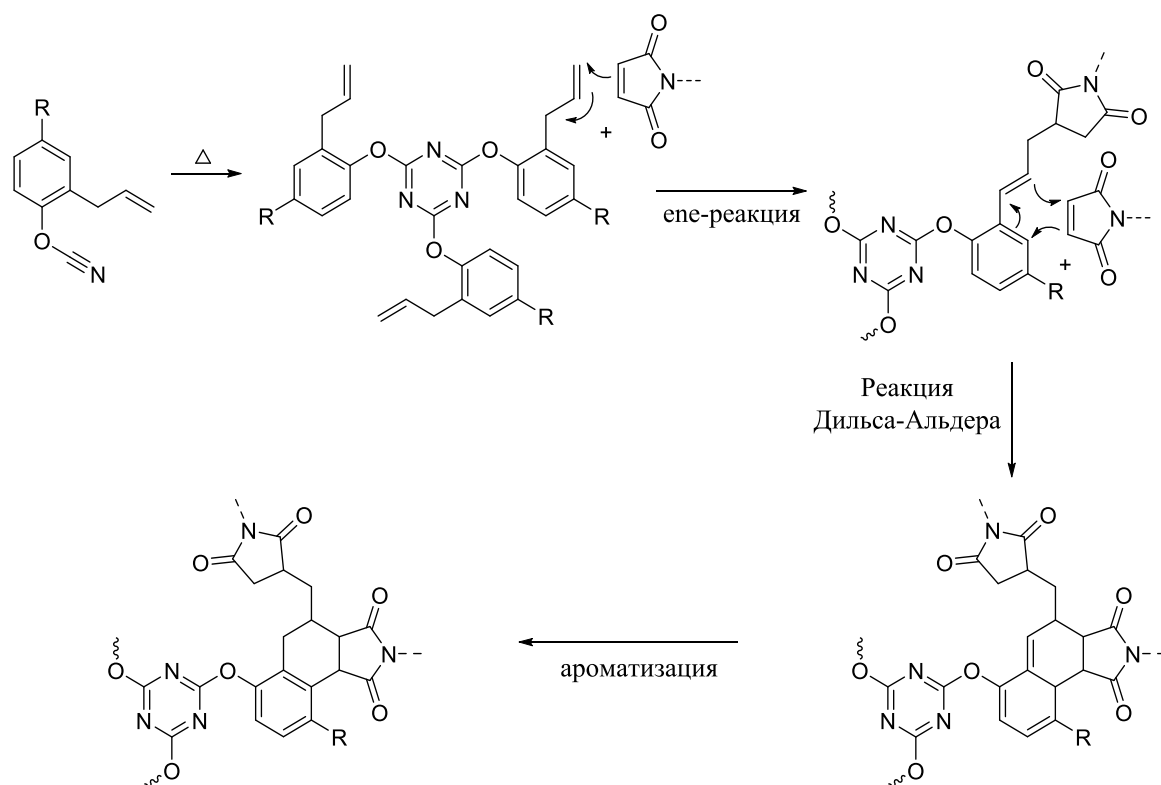


Рис. 11. Схема реакции аллилсодержащего цианового эфира с бисмалеинимидом

Композиции на основе эвтектической смеси БМИ мономеров Comprimide 353 А (55 % (по массе) 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана, 30 % (по массе) 2,4-бисмалеинимидотолуола и 15% (по массе) 1,6-бисмалеинимидогексана) и 2,2'-бис-(4-цианатофенил)пропана (ВАСУ) восприимчивы к значительному поглощению воды при воздействии влажной среды в течение продолжительного времени, при том что у исходных отвержденных мономеров данный параметр ниже [30]. Выдерживание отвержденных образцов связующего в воде при температуре 70 °С в течение 14–17 мес приводит к сильному вздутию и растрескиванию образцов, особенно при увеличенном содержании БМИ. Однако при использовании аллилсодержащих мономеров циановых эфиров водопоглощение снижается до 5–9 % (по сравнению с 7–22 %) и видимые деформации образцов отсутствуют [31].

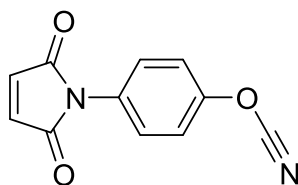


Рис. 12. Формула п-цианатофенилмалеинимида (p-CPM)

Совместная реакция между циановым эфиром и БМИ может протекать при добавлении п-цианатофенилмалеинимида (p-CPM), содержащего maleimидную и цианэфирную функциональные группы (рис. 12). Такое соединение способно вступать в реакцию с обоими компонентами в смеси с образованием единой полимерной сетки и имеет улучшенную термостабильность [32].

Модификация бензоксазинами

Полимерные матрицы на основе бензоксазинов обладают многими уникальными свойствами, такими как низкая вязкость расплава и отсутствие выделения низкомолекулярных летучих веществ во время полимеризации. Кроме того, полимер характеризуется околонулевой усадкой при отверждении, низким водопоглощением, химической стойкостью, огнестойкостью, низкой диэлектрической проницаемостью, хорошей реакционной способностью и совместимостью с другими термореактивными смолами [33]. Однако, как и в случае с большинством термореактивных полимеров, существует проблема с повышенной хрупкостью. Хотя температура стеклования бензоксазиновых полимеров выше, чем у эпоксидных смол, она все равно недостаточно велика для применения при высоких температурах. Существует ряд исследований комбинаций мономеров бензоксазинов с бисмалеинимидами с целью улучшения термостойкости и технологичности при сохранении полезных свойств.

Использование 6,6'-бис(3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)изопропана (Bz-A) в смеси с 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропаном (ВМР) приводит к снижению температуры отверждения бисмалеинимида, что предполагает способность соединения Bz-A катализировать полимеризацию (рис. 13) [34]. Данный процесс может быть связан с наличием аминогрупп в прореагировавшем бензоксазине. Отвержденная матрица такой смеси имеет две фазы взаимопроникающих полимерных сеток, доказано также наличие водородной связи между карбонильной группой бисмалеинимида и гидроксильной группой полибензоксазина.

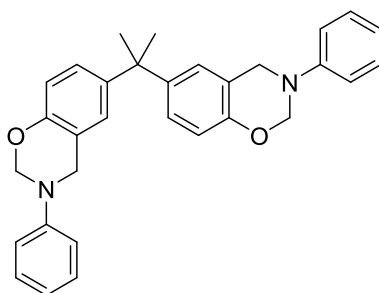


Рис. 13. Формула 6,6'-бис(3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)изопропана (Bz-A)

Для получения более однородной отвержденной полимерной матрицы синтезирован мономер 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропан (Bz-allyl), содержащий две аллильные группы (рис. 14) [35]. Такой бензоксазин может реагировать с бисмалеинимидом как диаллилбисфенол А, связывая две взаимопроникающие сетки. Однако температура стеклования такой композиции (274 °С) ниже, чем у исходных мономеров.

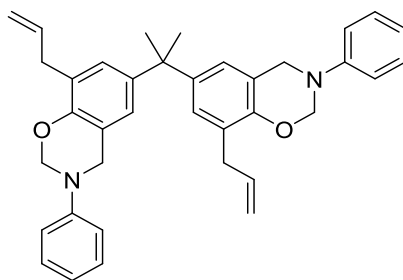


Рис. 14. Формула 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропана (Bz-allyl)

Отверждение бисмалеинимида и мономера бензоксазина, в структуре которого содержится аллильная функциональная группа, главным образом протекает по ене-реакции между аллильной и малеимидной группами с последующим взаимодействием образованного диена с малеимидной группой бисмалеинимида по реакции Дильса–Альдера. Полимеризация бензоксазина с раскрытием кольца и образованием фенольной гидроксильной группы, которая может реагировать с мономером БМИ, происходит также (рис. 15) [36].

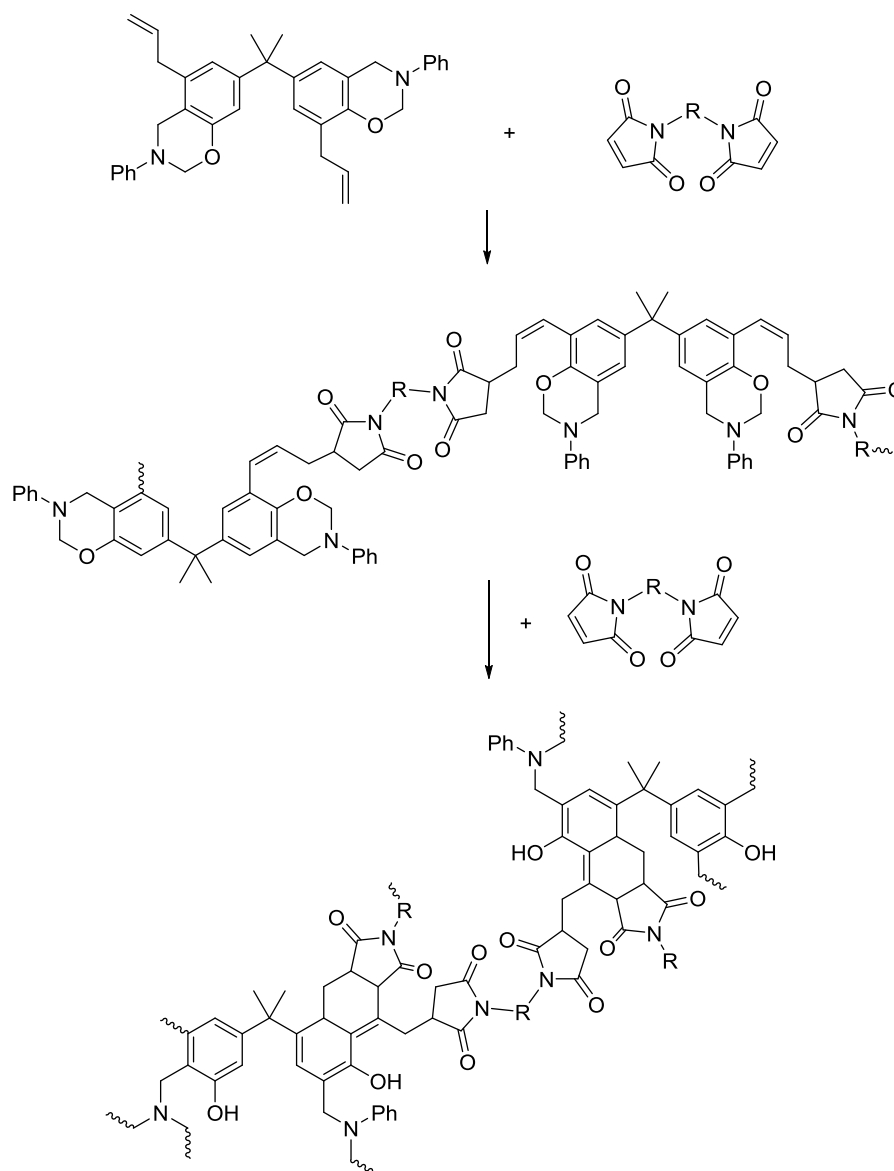


Рис. 15. Схема реакции 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропана (Bz-allyl) с мономером БМИ

На рис. 16 показаны термограммы, полученные с помощью термogrавиметрического анализа (ТГА), отвержденных смесей Bz-A и Bz-allyl с 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропаном (БМИР). Температуры стеклования смесей Bz-A и Bz-allyl с БМИР больше, чем у соответствующих бензоксазинов, поэтому такие композиции более термостабильны. Температуры изменения массы на 5 и 10 %, по данным

ТГА, для смеси Bz-A/BMIP (1/1) составляют 335 и 385 °С, что выше по сравнению с значениями для исходного полибензоксазина Bz-A (275 и 335 °С). Однако для состава Bz-allyl/BMIP (1/1) температуры потери 5 и 10 % массы составляют 387 и 418 °С, что немного ниже значений для исходного полибензоксазина Bz-allyl (395 и 422 °С) [34].

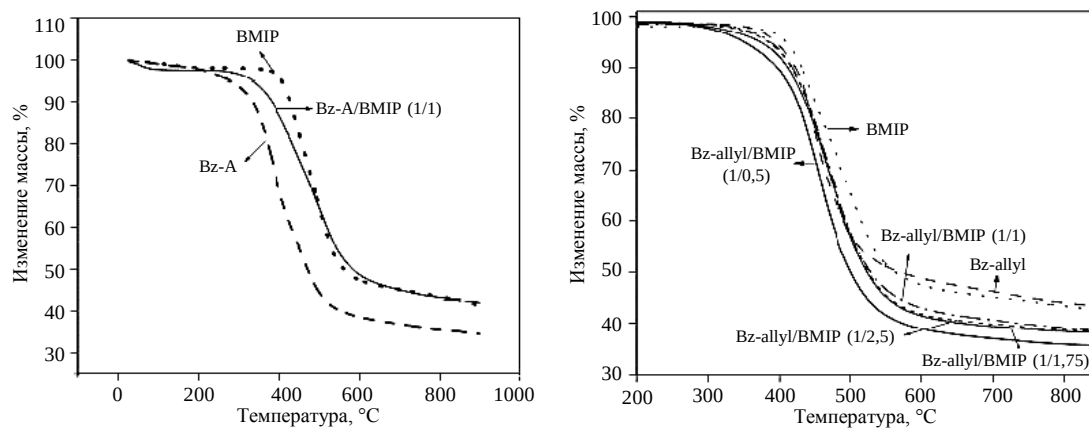


Рис. 16. Термограммы ТГА отвержденных полимерных матриц на основе 2,2'-бис(4-(4-малеинимидофенокси)фенил)пропана (BMIP), 6,6'-бис(3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)изопропана (Bz-A) и 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропана (Bz-allyl) в различных молярных соотношениях

На рис. 17 показаны графики ударной вязкости и прочности при изгибе смеси Bz-allyl и 4,4'-бисмалеинимидофенилметана (MDAB) в различных соотношениях [37]. Исходное связующее на основе мономера MDAB имеет низкие значения параметров ударной вязкости и прочности при изгибе (6,1 кДж/м² и 76,9 МПа соответственно), при добавлении в состав связующего 30 % (по массе) бензоксазина Bz-allyl ударная вязкость увеличивается до 11,8 кДж/м², а прочность при изгибе достигает 124,1 МПа. Снижается также диэлектрическая проницаемость по сравнению со значением для исходного состава MDAB (3,10–2,96 при 60 Гц).

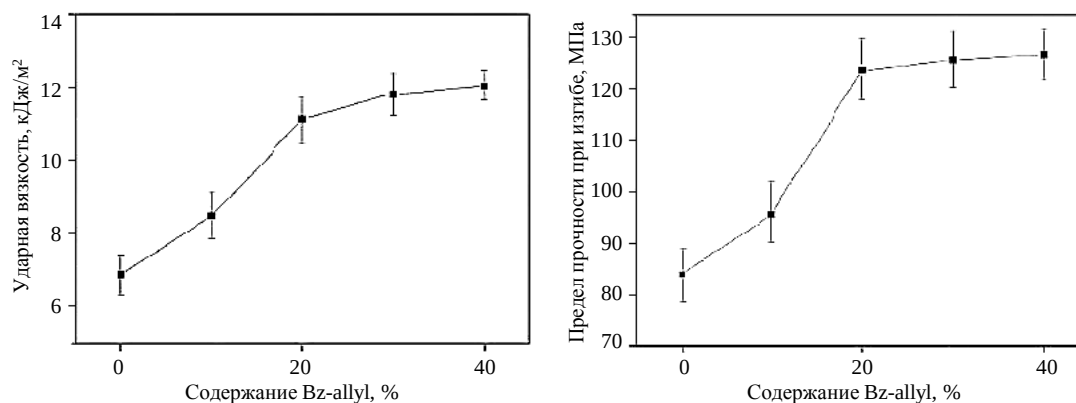


Рис. 17. Физико-механические свойства полимерных матриц на основе 4,4'-бисмалеинимидофенилметана (MDAB) и 2,2'-бис(8-аллил-3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазинил)пропана (Bz-allyl)

Другим способом предотвращения микрофазового разделения в отвержденном полимере смеси бензоксазинов и бисмалеинимидов является синтез мономера, который

содержит в структуре молекулы обе функциональные группы. В качестве нового усовершенствованного термореактивного материала получен бис(бензоксазинмалеимид), представленный на рис. 18 [38].

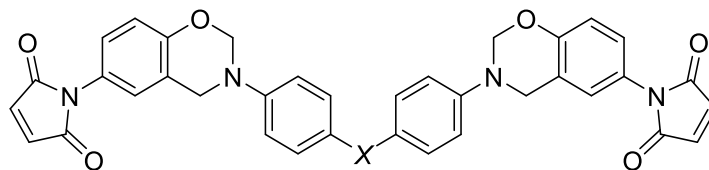


Рис. 18. Общая формула мономера, содержащего и бензоксазиновую, и малеимидную функциональные группы

Полученные отвержденные матрицы на основе данного мономера обладают высокой температурой стеклования в интервале температур 289–307 °С, при этом мономеры легко растворяются в ряде органических растворителей, что облегчает их переработку.

Модификация термопластами

Использование термопластов улучшает прочность отвержденных бисмалеинимидных связующих без снижения значений температуры стеклования и модуля упругости. В настоящее время наиболее широко используются термопласты с высокой температурой стеклования, такие как полиэфирсульфон (ПЭС), полиэфиримид (ПЭИ), полиэфир (ПЭ), полиэфиркетон (ПЭК), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) и полиимид (ПИ) [39–46]. Влияние на прочность оказывают такие параметры, как структура цепи термопластов, молекулярная масса, размер частиц и концевые группы. На механические свойства модифицированного термопластами БМИ-связующего влияют такие параметры, как растворимость, адгезия и морфология фаз, размер частиц и гранулометрический состав термопласта. Еще одним важным фактором является молекулярная масса термопластичного модификатора. Основным недостатком подобной модификации является то, что при введении термопластов увеличивается вязкость БМИ-связующего, что ухудшает его технологичность. Кроме того, отвержденный полимер становится менее термостойким из-за снижения температуры стеклования.

Для существенного увеличения трещиностойкости и сохранения высокой температуры стеклования в БМИ-связующие вводят термостойкие термопласты. Однако возникает проблема ограниченной растворимости термопластов в БМИ. Для того чтобы ввести термопласт в БМИ-связующее, его предварительно растворяют – например, в хлористом метиле, с последующей отгонкой при пониженном давлении, либо в аллильном или пропенильном компоненте БМИ-связующего. Так, при растворении до 15 % (по массе) полиэфирсульфона (ПЭС) в диаллилбисфеноле А с последующим смешиванием с 4,4'-бисмалеинимидодифенилметаном получается связующее, отвержденная полимерная матрица которого имеет микрофазовое разделение (рис. 19).

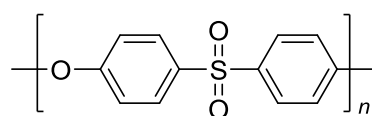


Рис. 19. Общая формула полиэфирсульфона (ПЭС)

Композиция 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в молярном соотношении 1/0,85 с 15 % (по массе) ПЭС и характеристической вязкостью термопласта 0,36 см³/г имеют самые высокие прочность и относительное

удлинение при растяжении из-за непрерывной фазы ПЭС в структуре полимера. Кроме того, увеличение молекулярной массы термопласта с одинаковым процентным содержанием в составе связующего не приводит к улучшению механических свойств (табл. 3) [47].

Таблица 3

Механические свойства композиции на основе 4,4'-дифенилметандималенимида (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в молярном соотношении 1/0,85 с добавлением полиэфирсульфона (ПЭС) в различных массовых соотношениях

Соотношение БМИ-связующее/ПЭС	Характеристическая вязкость, см ³ /г	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удлинение, %
100/0	—	68,7	3,97	1,83
95/5	0,22	67,5	3,16	1,87
	0,36	77,4	3,87	1,95
	0,53	68,4	3,93	1,81
90/10	0,22	68,2	3,32	1,89
	0,36	72,5	3,82	1,83
	0,53	71,5	3,74	1,82
85/15	0,22	73,1	3,35	2,02
	0,36	87,4	3,81	2,27
	0,53	74,3	3,78	1,88

Примечание. Режим отверждения: при 160 °С в течение 3 ч, при 185 °С в течение 2 ч и при 220 °С в течение 3 ч.

Для улучшения трещиностойкости в БМИ-связующее (смесь 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в массовом соотношении 100/75) можно ввести реакционноспособный полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) с боковыми пропенильными группами путем его растворения в DABA (рис. 20).

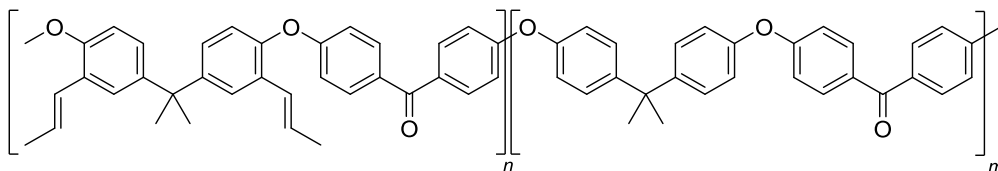


Рис. 20. Формула полиэфирэфиркетона с пропенильными группами

Так, при содержании в связующем 10 % (по массе) ПЭЭК ударная вязкость и трещиностойкость повышаются с 9,0 кДж/м² и 186 Дж/м² до 15,2 кДж/м² и 239 Дж/м² соответственно (табл. 4) [48]. Добавленный ПЭЭК уменьшает плотность сшивки полимерной сетки, поэтому температура стеклования смеси снижается с 272 до 245 °С при содержании ПЭЭК 10 % (по массе). Однако с увеличением содержания термопласта снижается скорость термического разложения.

Таблица 4

Механические свойства композиции на основе 4,4'-дифенилметандималенимида (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA) в массовом соотношении 100/75 с добавлением полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) в различных массовых соотношениях

Свойства	Значения свойств при содержании ПЭЭК, % (по массе)				
	0	2,5	5	7,5	10
Ударная вязкость, кДж/м ²	9,0	12,3	13,5	14,6	15,2
Трещиностойкость G_{IC} , Дж/м ²	186	207	221	231	239

Примечание. Режим отверждения: при 160 °С в течение 2 ч, при 190 °С в течение 2 ч и при 230 °С в течение 4 ч.

Добавление 20 % (по массе) полиэфира полиэтиленталата (рис. 21) к мономеру марки Matrimid 5292 (на основе 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB) и диаллилбисфенола А (DABA)) приводит к увеличению трещиностойкости на 80 % с сохранением прочности при изгибе и незначительным снижением температуры стеклования по сравнению с механическими и термическими свойствами немодифицированной отвержденной смолы [49].

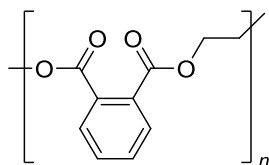


Рис. 21. Формула полиэтиленталата

Полиэфиримиды (ПЭИ) также активно используются для модификации БМИ-связующих и хорошо совмещаются с диаллилбисфенолом А (DABA) [50]. Использование полиимидов обеспечивает хорошую термостойкость, а их применение приводит к улучшению механических свойств. В работе [51] используют коммерчески доступный полиэфиримид марки Siltem STM 1700 с кремнийсодержащим фрагментом в структуре, который улучшает ударную прочность полимерной матрицы. Полиэфиримид марки Extem VH1003, который содержит в своей структуре фрагмент от 4,4'-диаминодифенилсульфона, обеспечивает лучшую термостойкость получаемого полимера (рис. 22).

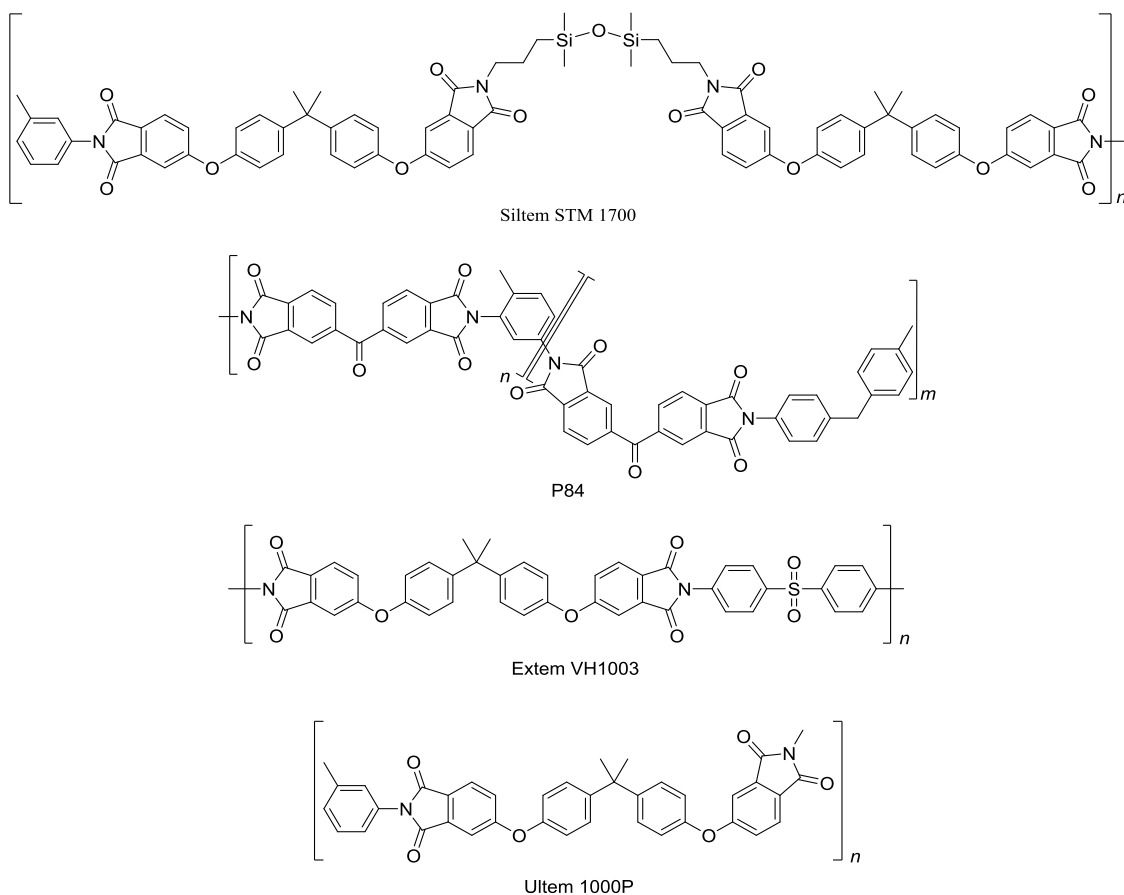


Рис. 22. Формулы полиэфиримидов Siltem STM 1700, Ultem 1000P, Extem VH1003 и полиимида P84

При различном содержании полиэфиримидов, растворимых в БМИ-связующем, наблюдается фазовое расслоение. При добавлении ПЭИ марок Ultem, Siltem и Extem улучшение показателя трещиностойкости G_{1c} обусловлено фазовым распределением в процессе отверждения. Увеличение трещиностойкости при добавлении полиимида марки P84 связано с нерастворенными частицами полиимида. Согласно данным динамического механического анализа (табл. 5), модифицированные БМИ-связующие из-за высокого содержания термопласта (10–15 %) имеют два пика модуля потерь E'' и две выраженные температуры стеклования, что свидетельствует о высокой степени фазового расслоения. Модифицированные БМИ-связующие обладают равновесным водопоглощением в пределах 4–5 %, однако композиции с полиимидом марки P84 имеют наименьшее водопоглощение.

Таблица 5

**Термомеханические свойства композиций
на основе смеси 4,4'-бисмалеинимидодифенилметана (MDAB),
2,4-бисмалеинимидотолуола (TDAB) и диаллилбисфенола А (DABA)
с введением термопластов**

Содержание термопласта, % (по массе)	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Трещиностойкость G_{1c} , Дж/м ²	Трещиностойкость K_{1c} , МПа√м	Температура стеклования, °С*
Бисмалеинимид								
0	106 ± 5	4,52 ± 0,07	4,0 ± 0,2	150 ± 2	4,9 ± 0,2	240 ± 35	0,859 ± 0,1	287
Полиэфиримид Siltem STM 1700								
0	62	2,4	5	93	2,15	—	—	200
6,5	102 ± 5	3,86 ± 0,03	4,6 ± 0,2	168 ± 8	3,8 ± 0,1	480 ± 36	1,218 ± 0,14	186/276
10	70 ± 14	3,8 ± 0,2	4,7 ± 0,2	140 ± 10	3,4 ± 0,6	540 ± 48	1,365 ± 0,08	185/284
15	44 ± 6	3,8 ± 0,2	1,93 ± 0,1	70 ± 10	3,8 ± 0,3	570 ± 68	1,315 ± 0,16	180/278
Полиэфиримид Ultem 1000P								
0	110	3,58	7	165	3,51	—	—	217
5	96 ± 9	4,3 ± 0,3	2,9 ± 0,3	181 ± 5	4,8 ± 0,1	345 ± 100	0,969 ± 0,11	188/277
10	60 ± 1	4,2 ± 0,2	2,2 ± 0,01	137 ± 28	5,3 ± 0,3	697 ± 114	1,573 ± 0,14	200/258
15	88 ± 9	4,2 ± 0,2	3,2 ± 0,4	136 ± 28	4,7 ± 0,3	1014 ± 169	1,861 ± 0,22	204/251
Полиэфиримид Extem VN1003								
0	96	3,51	6	155	3,2	—	—	247
7	79 ± 8	4,2 ± 0,2	3,0 ± 0,3	123 ± 10	4,7 ± 0,2	279 ± 24	1,066 ± 0,05	239/291
10	59 ± 6	4,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2	134 ± 16	4,5 ± 0,2	366 ± 57	1,209 ± 0,1	239/289
15	62 ± 4	4,1 ± 0,06	2,0 ± 0,2	73 ± 15	4,7 ± 0,2	440 ± 56	1,205 ± 0,08	237/278
Полиимид P84								
0	140 ± 11	3,58	10	—	—	—	—	337
5	101 ± 11	4,38 ± 0,04	6,3 ± 1	207 ± 11	4,6 ± 0,1	286 ± 48	1,213 ± 0,05	264
10	83 ± 5	4,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	187 ± 8	4,5 ± 0,3	332 ± 35	1,107 ± 0,07	271
15	93 ± 18	4,3 ± 0,3	3,6 ± 1	171 ± 18	4,7 ± 0,08	403 ± 42	1,091 ± 0,05	277
Примечание. Режим отверждения: при 180 °С в течение 3 ч и при 230 °С в течение 4 ч.								
* В числителе и знаменателе – температуры стеклования для двух пиков модуля потерь E'' на кривых динамического механического анализа								

Так, полиэфиримиды марок Ultem и Siltem оказывают более существенное влияние на параметры трещиностойкости G_{1c} и K_{1c} , чем более термостабильные полиимид марки P84 и полиэфиримид марки Extem.

Заключения

С момента появления бисмалеинимидных связующих в качестве конкурентоспособных высокоэффективных матриц к ним возник большой интерес из-за хорошей

технологичности и уникального сочетания свойств при повышенных температурах. Изначально основными недостатками БМИ-связующих были низкая вязкость и повышенная хрупкость. За последние два десятилетия разработаны БМИ-связующие, которые обладают высокой прочностью и соответствуют по технологичности эпоксидным смолам. Для устранения недостатков БМИ-связующие модифицируют различными сомономерами. Так, самым применяемым компонентом стал диаллилбисфенол А (DABA), который значительно улучшает технологичность и прочность отвержденной матрицы полимера. Коммерчески доступное связующее на основе 4,4'-дифенилметандималеинимида (MDAB) и DABA впервые стало известно под торговой маркой Matrimid 5292 (компания Ciba Geigy). В БМИ-связующие на основе MDAB и DABA вводят различные модификаторы, например эпоксидные смолы или термопласты, которые сами по себе не вступают в реакцию с бисмалеинимидом, но могут взаимодействовать с DABA. Использование эпоксидной смолы в составе БМИ-связующего улучшает его технологичность, но плохо сказывается на термоустойчивости. Бисмалеинимид-триазиновые смолы на основе бисмалеинимидов и циановых эфиров технологичны и имеют хорошие прочностные характеристики при сохранении термостойкости. Добавление бисмалеинимидов к бензоксазинам также повышает термостойкость связующего. Модифицирование БМИ-связующих термостойкими термопластами ограничено их растворимостью, однако введение термопластов значительно улучшает физико-механические свойства полимерной матрицы при сохранении высокой температуры стеклования.

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

Список источников

1. 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.
2. Stenzenberger H.D. Bismaleimide Resins // *ASM handbook* / ed. D.B. Miracle, S.L. Donaldson. 2001. Vol. 21. P. 97–104.
3. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides // *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 69. P. 1–21.
4. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasticized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement // *Journal of Physics: Conference Series «International Conference on Engineering Systems 2020»*. 2020. P. 012031.
5. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Wiel M. Modern approaches to the processing of bismaleimide resins // *Current Trends in Polymer Science*. 2020. Vol. 20. P. 2–14.
7. 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.
8. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
9. Process for the Manufacture of Crosslinked Polymers which Contain Imide Groups: pat. US 4100140A; appl. 18.06.76; publ. 11.07.78.

10. Шошева А.Л. Бисмалеинимидные связующие (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2022. № 10 (116). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.
11. Park J.O., Jang S.H. Synthesis and Characterization of Bismaleimides from Epoxy Resins // *Journal of Polymer Science*. 1992. Vol. 30. P. 723–729.
12. Kumar A.A., Lagar M.A., Rao R.M.V.G.K. Synthesis and characterization of siliconized epoxy-1,3-bis(maleimide)benzene intercrosslinked matrix materials // *Polymer*. 2002. Vol. 43. P. 693–702.
13. Chattha M.S., Dickie R.A., Carduner K.R. Epoxy-modified diallylbisphenol A and bis(maleimidopheny1)methane thermoset compositions: composition and dynamic mechanical thermal analysis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1989. Vol. 28. P. 1438–1441.
14. Kim D.S., Han M.J., Lee J.R. Cure Behavior and Properties of an Epoxy Resin Modified With a Bismaleimide Resin // *Polymer Engineering and Science*. 1995. Vol. 35. P. 1354–1357.
15. Woo E.M., Chen L.B., Seferis J.C. Characterization of epoxy-bismaleimide network matrices // *Journal of materials science*. 1987. Vol. 22. P. 3665–3671.
16. Chen Y., Wu Y., Geng C., Li Z., Dai G., Cui W. Curing Kinetics and the Properties of KH560-SiO₂/Polyethersulfone/Bismaleimide-Phenolic Epoxy Resin Composite // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2019. Vol. 30. P. 1735–1743.
17. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Russo P., Scarinz G. An Interpenetrated System Based on a Tetrafunctional Epoxy Resin and a Thermosetting Bismaleimide: Structure – Properties Correlation // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol. 69. P. 1029–1042.
18. Seo J., Jang W., Ha H. Thermal Properties and Water Sorption Behaviors of Epoxy and Bismaleimide Composites // *Macromolecular Research*. 2007. Vol. 15. P. 10–16.
19. Kumar A.A., Alagar M., Rao R.M.V.G.K. Preparation and Characterization of Siliconized Epoxy/Bismaleimide(N,N-Bismaleimido-4,4-diphenylmethane)Intercrosslinked Matrices for Engineering Applications // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 81. P. 38–46.
20. Gaina V., Gaina C. New Bismaleimide-Epoxy Resin System // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2009. Vol. 48. P. 525–529.
21. Долгова Е.В., Лаврова К.С. Применение материалов на основе циановых эфиров (обзор). Часть 1. Авиационная и космическая техника // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 23.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
22. Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments // *Advances in Polymer Science*. 2001. Vol. 155. P. 57.
23. Domeier L.A., Gardner H.C. Bismaleimides and prepreg resins therefrom: pat. US 4691025A; appl. 22.12.83; publ. 01.09.87.
24. Penczek P., Kaminska W. Polyfunctional Cyanate Monomers as Components of Polymer Systems // *Advances in Polymer Sciences*. 1990. Vol. 97. P. 48–49.
25. Kessler M.R. Cyanate Ester Resins // *Wiley Encyclopedia of Composites*, Second Edition. John Wiley & Sons, 2012. P. 1–9.
26. Liu X., Yu Y., Li S. Study on cure reaction of the blends of bismaleimide and dicyanate ester // *Polymer*. 2006. Vol. 47. P. 3767–3773.
27. Nair C.P.R., Francis T., Viayan T.M., Krishnan K. Sequential Interpenetrating Polymer Networks from Bisphenol A Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Properties of the Neat Resin and Composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. P. 2737–2746.
28. Barton J.M., Humerton I., Jones J.R. The Synthesis, Characterisation and Thermal Behaviour of Functionalised Aryl Cyanate Ester Monomers // *Polymer International*. 1992. Vol. 29. P. 145–156.
29. Hamerton I. High-performance thermoset–thermoset polymer blends: a review of the chemistry of cyanate ester-bismaleimide blends // *High Performance Polymers*. 1996. Vol. 8. P. 83–95.
30. Chaplin A., Hamerton I., Herman H., Mudhar A.K., Shaw S.J. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends // *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 3945–3956.
31. Hamerton H., Herman H., Rees K.T., Chaplin A., Shaw S.J. Water uptake effects in resins based on alkenyl-modified cyanate ester–bismaleimide blends // *Polymer International*. 2001. Vol. 50. P. 475–483.

32. Nair C.P.R., Francis T. Blends of Bisphenol A-Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Cure and Thermal Characteristics // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. P. 3365–3375.
33. Lyu Y., Ishida H. Natural-sourced benzoxazine resins, homopolymers, blends and composites: A review of their synthesis, manufacturing and applications // *Progress in Polymer Science*. 2019. Vol. 99. P. 101168.
34. Kumar K.S.S., Nair C.P.R., Sadhana R., Ninan K.N. Benzoxazine–bismaleimide blends: Curing and thermal properties // *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43. P. 5084–5096.
35. Kumar K.S.S., Nair C.P.R., Radhakrishnan T.S., Ninan K.N. Bis allyl benzoxazine: Synthesis, polymerization and polymer properties // *European Polymer Journal*. 2007. Vol. 43. P. 2504–2514.
36. Wang Z., Zhao J., Ran Q. et al. Research on curing mechanism and thermal property of bisallyl benzoxazine and N,N'-(2,2,4-trimethylhexane-1,6-diyl) dimaleimide blend // *Reactive&Functional Polymers*. 2013. Vol. 73. P. 668–673.
37. Wang Y., Kou K., Zhuo L. et al. Thermal, mechanical and dielectric properties of BMI modified by the Bis allyl benzoxazine // *Journal of Polymer Science*. 2015. Vol. 22. P. 51.
38. Jin L., Agag T., Ishida H. Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin: Synthesis and properties // *European Polymer Journal*. 2010. Vol. 46. P. 354–363.
39. Jin J.Y., Cui J., Tang X.L., Ding Y.F., Li S.J., Wang J.C., Zhao Q.S., Hua X.Y., Cai X.Q. On polyetherimide modified bismaleimide resins, 1 Effect of the chemical backbone of polyetherimide // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1999. Vol. 200. P. 1956–1960.
40. Jin J.Y., Cui J., Tang X.L. et al. Polyetherimide-modified bismaleimide resins. II. Effect of polyetherimide content // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. Vol. 81. P. 350–358.
41. Wilkinson S.P., Ward T.C., McGrath J.E. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bismaleimide matrix resin for high-performance composite materials // *Polymer*. 1993. Vol. 34. P. 870–884.
42. Mai K., Huang J., Zeng H. Studies of the Stability of Thermoplastic-Modified Bismaleimide Resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 1997. Vol. 66. P. 1965–1970.
43. Liu X., Yu Y., Li S. Viscoelastic phase separation in polyethersulfone modified bismaleimide resin // *European Polymer Journal*. 2006. Vol. 42. P. 835–842.
44. Hamerton I., Klewpatinond P. Synthesis and characterization of functionalized thermoplastics as reactive modifiers for bismaleimide resins // *Polymer International*. 2001. Vol. 50. P. 1309–1317.
45. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
46. Chaplin A., Davies T.J., Jones D.A., Shaw S.J., Tudgey G.F. Novel hydrophobic, tough, and high temperature matrix resins for polymer composite // *Plastics, Rubber and Composites*. 1999. Vol. 28. P. 191–200.
47. Liu X.Y., Zhan G.Z., Han Z.W. et al. Phase Morphology and Mechanical Properties of a Poly(ethersulfone)-Modified Bismaleimide Resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106. P. 77–83.
48. Ding F., Chen Q., Lai S. Bismaleimide (BMI) Resin Modified by PEEK Bearing Pendant Reactive Propenyl Groups // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 197–198. P. 1299–1305.
49. Iijima T., Shiono H., Fukuda W., Tomoi M. Toughening of Bismaleimide Resin by Modification with Poly (ethylene phthalate) and Poly (ethylene phthalate-co-ethylene isophthalate) // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol. 65. P. 1349–1357.
50. Hu X., Zhang J., Yue C.Y., Zhao Q. Thermal and morphological properties of polyetherimide modified bismaleimide resins // *High Performance Polymer*. 2000. Vol. 12. P. 419–428.
51. Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V. et al. Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyetherimides and polyimide // *Polymers for Advanced Technologies*. 2016. Vol. 27. P. 774–780.

References

1. 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.

2. Stenzenberger H.D. Bismaleimide Resins. *ASM Handbook*. Ed. D.B. Miracle, S.L. Donaldson, 2001, vol. 21, pp. 97–104.
3. Iredale R.J., Ward C., Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides. *Progress in Polymer Science*, 2017, vol. 69, pp. 1–21.
4. Kablov E.N., Erofeev V.T., Zotkina M.M., Dergunova A.V., Moiseev V.V., Rimshin V.I. Plasti-cized epoxy composites for manufacturing of composite reinforcement. *Journal of Physics: Con-ference Series «International Conference on Engineering Systems 2020»*. 2020, p. 012031.
5. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
6. Evsyukov S.E., Pohlmann T., Wiel M. Modern approaches to the processing of bismaleimide res-ins. *Current Trends in Polymer Science*, 2020, vol. 20, pp. 2–14.
7. 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.
8. 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.
9. Process for the Manufacture of Crosslinked Polymers which Contain Imide Groups: pat. US 4100140A; appl. 18.06.76; publ. 11.07.78.
10. Shosheva A.L. Bismaleimide resins (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2022, no. 10 (116), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September December 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-10-23-41.
11. Park J.O., Jang S.H. Synthesis and Characterization of Bismaleimides from Epoxy Resins. *Journal of Polymer Science*, 1992, vol. 30, pp. 723–729.
12. Kumar A.A., Lagar M.A., Rao R.M.V.G.K. Synthesis and characterization of siliconized epoxy-1,3-bis(maleimide)benzene intercrosslinked matrix materials. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 693–702.
13. Chattha M.S., Dickie R.A., Carduner K.R. Epoxy-modified diallylbisphenol A and bis(maleimidophenyl)methane thermoset compositions: composition and dynamic mechanical thermal analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, vol. 28, pp. 1438–1441.
14. Kim D.S., Han M.J., Lee J.R. Cure Behavior and Properties of an Epoxy Resin Modified With a Bismaleimide Resin. *Polymer Engineering and Science*, 1995, vol. 35, pp. 1354–1357.
15. Woo E.M., Chen L.B., Seferis J.C. Characterization of epoxy-bismaleimide network matrices. *Journal of materials science*, 1987, vol. 22, pp. 3665–3671.
16. Chen Y., Wu Y., Geng C., Li Z., Dai G., Cui W. Curing Kinetics and the Properties of KH560-SiO₂/Polyethersulfone/Bismaleimide-Phenolic Epoxy Resin Composite. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, vol. 30, pp. 1735–1743.
17. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Russo P., Scarinz G. An Interpenetrated System Based on a Tetrafunctional Epoxy Resin and a Thermosetting Bismaleimide: Structure – Properties Correla-tion. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol. 69, pp. 1029–1042.
18. Seo J., Jang W., Ha H. Thermal Properties and Water Sorption Behaviors of Epoxy and Bismalei-mide Composites. *Macromolecular Research*, 2007, vol. 15, pp. 10–16.
19. Kumar A.A., Alagar M., Rao R.M.V.G.K. Preparation and Characterization of Siliconized Epoxy/Bismaleimide(N,N-Bismaleimido-4,4-diphenylmethane)Intercrosslinked Matrices for En-gineering Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, pp. 38–46.
20. Gaina V., Gaina C. New Bismaleimide-Epoxy Resin System. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, vol. 48, pp. 525–529.

21. Dolgova E.V., Lavrova K.S. Application of cyanate ester materials (review). Part 1. Aviation and space structures. *Trudy VIAM*, 2021, no. 4 (98), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 23, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-48-60.
22. Nair C.P.R., Mathew D., Ninan K.N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments. *Advances in Polymer Science*, 2001, vol. 155, p. 57.
23. Domeier L.A., Gardner H.C. *Bismaleimides and prepreg resins therefrom*: pat. US 4691025A; appl. 22.12.83; publ. 01.09.87.
24. Penczek P., Kaminska W. Polyfunctional Cyanate Monomers as Components of Polymer Systems. *Advances in Polymer Sciences*, 1990, vol. 97, pp. 48–49.
25. Kessler M.R. Cyanate Ester Resins. *Wiley Encyclopedia of Composites*, Second Edition. John Wiley & Sons, 2012, pp. 1–9.
26. Liu X., Yu Y., Li S. Study on cure reaction of the blends of bismaleimide and dicyanate ester. *Polymer*, 2006, vol. 47, pp. 3767–3773.
27. Nair C.P.R., Francis T., Viayan T.M., Krishnan K. Sequential Interpenetrating Polymer Networks from Bisphenol A Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Properties of the Neat Resin and Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 74, pp. 2737–2746.
28. Barton J.M., Humerton I., Jones J.R. The Synthesis, Characterisation and Thermal Behaviour of Functionalised Aryl Cyanate Ester Monomers. *Polymer International*, 1992, vol. 29, pp. 145–156.
29. Hamerton I. High-performance thermoset–thermoset polymer blends: a review of the chemistry of cyanate ester-bismaleimide blends. *High Performance Polymers*, 1996, vol. 8, pp. 83–95.
30. Chaplin A., Hamerton I., Herman H., Mudhar A.K., Shaw S.J. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends. *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 3945–3956.
31. Hamerton H., Herman H., Rees K.T., Chaplin A., Shaw S.J. Water uptake effects in resins based on alkenyl-modified cyanate ester–bismaleimide blends. *Polymer International*, 2001, vol. 50, pp. 475–483.
32. Nair C.P.R., Francis T. Blends of Bisphenol A-Based Cyanate Ester and Bismaleimide: Cure and Thermal Characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, vol. 74, pp. 3365–3375.
33. Lyu Y., Ishida H. Natural-sourced benzoxazine resins, homopolymers, blends and composites: A review of their synthesis, manufacturing and applications. *Progress in Polymer Science*, 2019, vol. 99, p. 101168.
34. Kumar K.S.S., Nair C.P.R., Sadhana R., Ninan K.N. Benzoxazine–bismaleimide blends: Curing and thermal properties. *European Polymer Journal*, 2007, vol. 43, pp. 5084–5096.
35. Kumar K.S.S., Nair C.P.R., Radhakrishnan T.S., Ninan K.N. Bis allyl benzoxazine: Synthesis, polymerization and polymer properties. *European Polymer Journal*, 2007, vol. 43, pp. 2504–2514.
36. Wang Z., Zhao J., Ran Q. et al. Research on curing mechanism and thermal property of bisallyl benzoxazine and N,N'-(2,2,4-trimethylhexane-1,6-diyl) dimaleimide blend. *Reactive&Functional Polymers*, 2013, vol. 73, pp. 668–673.
37. Wang Y., Kou K., Zhuo L. et al. Thermal, mechanical and dielectric properties of BMI modified by the Bis allyl benzoxazine. *Journal of Polymer Science*, 2015, vol. 22, p. 51.
38. Jin L., Agag T., Ishida H. Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin: Synthesis and properties. *European Polymer Journal*, 2010, vol. 46, pp. 354–363.
39. Jin J.Y., Cui J., Tang X.L., Ding Y.F., Li S.J., Wang J.C., Zhao Q.S., Hua X.Y., Cai X.Q. On polyetherimide modified bismaleimide resins, 1 Effect of the chemical backbone of polyetherimide. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999, vol. 200, pp. 1956–1960.
40. Jin J.Y., Cui J., Tang X.L. et al. Polyetherimide-modified bismaleimide resins. II. Effect of polyetherimide content. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, vol. 81, pp. 350–358.
41. Wilkinson S.P., Ward T.C., McGrath J.E. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bismaleimide matrix resin for high-performance composite materials. *Polymer*, 1993, vol. 34, pp. 870–884.
42. Mai K., Huang J., Zeng H. Studies of the Stability of Thermoplastic-Modified Bismaleimide Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 66, pp. 1965–1970.
43. Liu X., Yu Y., Li S. Viscoelastic phase separation in polyethersulfone modified bismaleimide resin. *European Polymer Journal*, 2006, vol. 42, pp. 835–842.

44. Hamerton I., Klewpatinond P. Synthesis and characterization of functionalized thermoplastics as reactive modifiers for bismaleimide resins. *Polymer International*, 2001, vol. 50, pp. 1309–1317.
45. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
46. Chaplin A., Davies T.J., Jones D.A., Shaw S.J., Tudgey G.F. Novel hydrophobic, tough, and high temperature matrix resins for polymer composite. *Plastics, Rubber and Composites*, 1999, vol. 28, pp. 191–200.
47. Liu X.Y., Zhan G.Z., Han Z.W. et al. Phase Morphology and Mechanical Properties of a Poly(ethersulfone)-Modified Bismaleimide Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 106, pp. 77–83.
48. Ding F., Chen Q., Lai S. Bismaleimide (BMI) Resin Modified by PEEK Bearing Pendant Reactive Propenyl Groups. *Advanced Materials Research*, 2011, vol. 197–198, pp. 1299–1305.
49. Iijima T., Shiono H., Fukuda W., Tomoi M. Toughening of Bismaleimide Resin by Modification with Poly (ethylene phthalate) and Poly (ethylene phthalate-co-ethylene isophthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, vol. 65, pp. 1349–1357.
50. Hu X., Zhang J., Yue C.Y., Zhao Q. Thermal and morphological properties of polyetherimide modified bismaleimide resins. *High Performance Polymer*, 2000, vol. 12, pp. 419–428.
51. Babkin A.V., Erdni-Goryaev E.M., Solopchenko A.V. et al. Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyetherimides and polyimide. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, vol. 27, pp. 774–780.

Информация об авторах

Шошева Анфиса Львовна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Ахмадиева Ксения Расимовна, начальник сектора 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

Information about the authors

Anfisa L. Shosheva, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Kseniya R. Akhmadieva, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Mariya 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

Статья поступила в редакцию 18.05.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.05.2023.

The article was submitted 18.05.2023; approved and accepted for publication after reviewing 24.05.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68

ЭЛАСТОМЕРЫ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ ЖГУТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ: СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

А.М. Чайкун¹, И.И. Боброва¹, Д.М. Герасимов¹, А.В. Сергеев¹

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

Аннотация. Статья посвящена анализу эластомерных материалов, широко применяемых для изготовления герметизирующих жгутов, которые используются в технологическом процессе вакуумной инфузии при изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ). Дана принципиальная схема изготовления эластомерных герметизирующих жгутов и описаны основные процессы их производства как длинномерных эластомерных материалов. Представлены каучуки, представляющие интерес для изготовления эластомерных герметизирующих жгутов. Даны рекомендации по применению резин на основе различных каучуков как основы для изготовления эластомерных жгутовых материалов.

Ключевые слова: силоксановые каучуки, бутилкаучук, резины, инфузия, методы изготовления ПКМ, герметизирующий жгут

Для цитирования: Чайкун А.М., Боброва И.И., Герасимов Д.М., Сергеев А.В. Эластомеры для герметизирующих жгутовых материалов: свойства, методы получения и особенности изготовления // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.

Scientific article

ELASTOMERS FOR SEALING HARNESS MATERIALS: PROPERTIES, METHODS OF RECEIVING AND FEATURE OF MANUFACTURING

A.M. Chaykun¹, I.I. Bobrova¹, D.M. Gerasimov¹, A.V. Sergeyev¹

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

Abstract. Article is devoted to the analysis of the elastomeric materials which are widely applied to manufacturing of sealing harness, which used in technological process of vacuum infusion when manufacturing polymeric composite materials (PCM). The schematic circuit of manufacturing of elastomeric sealing harness is given. The main processes of production of sealing harness as length elastomeric materials are described. The rubbers which are of interest for manufacturing of elastomeric pressurizing plaits are described. Recommendations about application of rubbers on the basis of different rubbers as bases for manufacturing elastomeric sealing harness are made.

Keywords: silicon rubbers, butyl rubber, elastomer, infusion, methods of processing PCM, sealing harness

For citation: Chaykun A.M., Bobrova I.I., Gerasimov D.M., Sergeyev A.V. Elastomers for sealing harness materials: properties, methods of receiving and feature of manufacturing. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-56-68.

Введение

Ужесточение требований к авиационной технике, интенсификация условий работы техники для авиационной промышленности требует разработки и внедрения в производство материалов с улучшенными техническими свойствами [1–5]. Важным классом специальных конструкционных материалов являются полимерные композиционные материалы (ПКМ) [6–12]. Обладая высокими механическими характеристиками, они имеют значительно меньшую массу по сравнению с металлами и сплавами, что позволяет уменьшить весовую нагрузку на летательный аппарат [13–16]. Расширение ассортимента связующих, разработка новых видов волокон, продиктовано необходимостью поиска вариантов рецептур и оптимизации процесса производства ПКМ. На современном этапе ассортимент компонентов для выпуска ПКМ – таких как связующие, волокнистые наполнители, модификаторы адгезии, добавки специального назначения – крайне широк. Это позволяет создавать ПКМ с заданным набором технических характеристик, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности [17].

Следует отметить, что в настоящее время совершенствование технических характеристик ПКМ находится не в области разработки рецептур материалов, а в области технологии производства, поэтому изделия авиационного назначения из ПКМ обычно классифицируют по методам формования – на беспрепregовые и препregовые.

Отличительной чертой препregовых технологий является то, что перед формованием непосредственно самого изделия необходим энергоемкий и трудозатратный процесс изготовления препrega (препрег – это и есть полуфабрикат, поэтому слово «полуфабрикат» по отношению к препрегу не используют) – нетканого или тканого наполнителя, пропитанного связующим. Далее из полученного препrega раскраивают заготовку требуемых габаритных размеров, которую после выкладки на оснастку формируют методом прессования или автоклавного формования.

При беспрепregовой технологии за одну технологическую операцию происходит совмещение (пропитка) связующего и наполнителя с последующим формованием ПКМ, что является наиболее эффективным с точки зрения энерго- и трудозатрат по сравнению с препregовой технологией. Пропитку под давлением (RTM) и вакуумную пропитку пленочным связующим (RFI) также относят к данному методу формования.

Важным и активно применяемым методом беспрепregовой технологии изготовления ПКМ является вакуумная инфузия – технология VARTM. Процесс инфузии представляет собой пропитку армирующего наполнителя связующим за счет разницы давления. Это происходит благодаря разрежению, создаваемому вакуум-насосом в вакуумной мешке, в котором находится наполнитель и формирующая оснастка. В итоге в вакуумной мешке возникает градиент давления и связующее постепенно заполняет формирующую полость, равномерно пропитывая сухой армирующий наполнитель. На рисунке изображена типовая схема укладки слоев в формовочном пакете для процесса вакуумной инфузии с использованием сухого наполнителя.

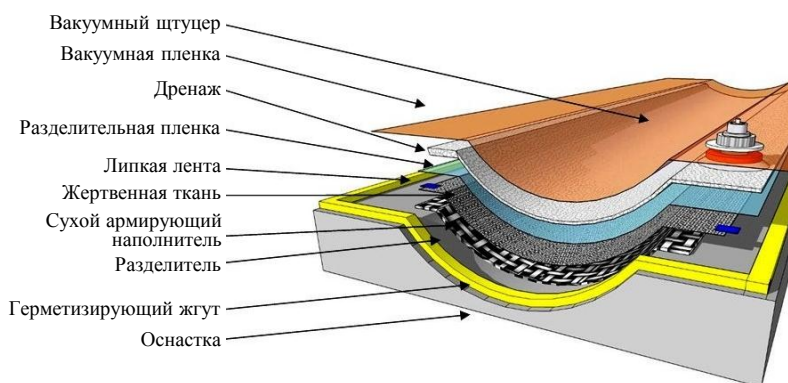


Схема сборки пакета при вакуумной инфузии

Технология вакуумной инфузии позволяет обеспечивать более высокое качество изделий из ПКМ (по сравнению с контактными методами формования) вследствие того, что связующее в данном процессе распределяется равномерно по всему объему изделия.

Для изготовления конструкционных изделий авиационного назначения вакуумную инфузию не используют. Этот метод нашел широкое применение для изготовления крупногабаритных ненагруженных деталей, таких как корпуса лодок. Но следует отметить, что при изготовлении «черного крыла» для самолета МС-21 использована доработанная технология вакуумной инфузии, т. е. VAP-процесс (Vacuum Assisted Process) [18].

Преимуществом способа вакуумного формования в сравнении с технологиями автоклавного формования и прессования является технологическая простота и экономичность за счет исключения из технологического процесса дорогостоящей формующей оснастки. Недостатком технологии вакуумного формования является низкая точность обеспечения геометрических размеров отформованных деталей из ПКМ и разброс физико-механических характеристик материала из-за отсутствия фиксации формы изделия и проведения формования ПКМ в вакуумном мешке [6].

Из схемы, представленной на рисунке, следует, что обязательным элементом формовочного пакета, создаваемого в процессе вакуумной инфузии, является герметизирующий жгут. Он обеспечивает герметичность соединения вакуумного мешка и формующей оснастки. Герметизирующий жгут должен легко соединяться с вакуумным мешком и технологической оснасткой в процессе сборки вакуумного пакета и легко отделяться от них после завершения процесса. Следует отметить, что герметизирующий жгут также применяется в процессах автоклавного формования изделий из ПКМ.

Герметизирующий жгут – это эластомерная композиция, находящаяся в невулканизованном виде и представляющая собой заготовку плоского или профилированного сечения. По своей сути он является длинномерным эластомерным материалом.

Для повышения уровня когезионных и упруго-деформационных характеристик и расширения ассортимента герметизирующих жгутов необходимо рассмотреть их с точки зрения разработки рецептур эластомерных композиций с улучшенными свойствами. С учетом сложности применения этих материалов и разнообразных технологий изготовления ПКМ, необходимо оценить и предложить оптимальную технологию их изготовления. При разработке рецептуры и технологии изготовления герметизирующего жгута следует в обязательном порядке учитывать длительное воздействие на материал высоких температур в процессе формования ПКМ. В данной статье будут рассмотрены описанные проблемы и задачи.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» [1].

Принципиальная схема изготовления герметизирующих жгутов

Герметизирующий жгут может рассматриваться как эластомерная композиция с большими габаритными размерами. К таким материалам в полном объеме могут быть применены закономерности, используемые при выборе полимерной основы (каучуков) и составлении рецептур резин, а также технологий их изготовления [18–29].

Герметизирующие жгуты изготавливают по следующей принципиальной схеме:

- смешение исходных компонентов;
- изготовление (формирование) заготовок;
- вулканизация заготовок.

Рассмотрим указанные стадии более подробно.

Смешение. Смешение исходных компонентов в процессе изготовления резиновых смесей обычно проводят в резиносмесителях или на вальцах.

Смешение на вальцах. В настоящее время для смешения резин вальцы применяют ограниченно. В основном они используются на предприятиях с широким ассортиментом резиновых смесей и малым объемом производства. При изготовлении таких смесей в основном применяются каучуки специального назначения с определенным комплексом свойств (фторкаучуки, акрилатные каучуки). Кроме того, их используют для изготовления резин с волокнистыми материалами, когда необходимо обеспечить ориентацию волокон в смеси. В процессе изготовления резиновой смеси необходимо равномерно распределить полимерную матрицу (каучук) по поверхности валков. Это происходит за счет перемещения каучука (затягивания) в зазор между передними и задними валками в результате совместного действия сил адгезии и трения. В результате возникающих сдвиговых деформаций происходит пластикация каучука, которую проводят в течение нескольких минут. На следующем этапе смешения последовательно вводят остальные ингредиенты. Вначале загружают агенты диспергирования (жирные кислоты), активаторы и ускорители вулканизации. Затем последовательно добавляют наполнители с пластификатором, которые обычно вводят порциями. В последнюю очередь добавляют агенты вулканизации – серу, пероксиды, смолы. Режим смешения, т. е. зазор между валками, температуру смеси валков, окружные скорости валков и их соотношение (фрикцию), объем и массу единовременной загрузки, а также оптимальный объем загрузки устанавливают в зависимости от типа каучука, состава резиновой смеси, свойств и физического состояния загружаемых исходных компонентов (ингредиентов). Фрикция является обязательной характеристикой при изготовлении эластомерных композиций на смесительных вальцах, так как она обеспечивает лучшее распределение ингредиентов резиновой смеси в полимерной матрице (каучуке).

Смешение в резиносмесителе. Для изготовления резиновых смесей в промышленности применяют роторные резиносмесители закрытого типа. Такие смесители в основном периодического действия и большой производительности, благодаря механизации и автоматизации процесса обеспечивают получение материала высокого качества. Резиносмеситель имеет три основных конструктивных модуля:

- загрузочный бункер, который находится в верхней части, через него ингредиенты резиновой смеси поступают в смесительную камеру;
- камера резиносмесителя – это основная часть смесителя, состоящая из двух полукамер, внутри нее расположены два ротора с определенной конфигурацией лопастей;
- опорная станина, представляющая собой силовой элемент конструкции резиносмесителя, в которой расположен специальный люк (нижний затвор), служащий для выгрузки готовой резиновой смеси.

Резиносмесители разделяют по конфигурации роторов – на тангенциальные и взаимозацепляющиеся. Эластомерная композиция формируется внутри рабочей камеры, в которой находятся два ротора, вращающиеся навстречу друг другу. Продолжительность смешения зависит от природы материала и частоты вращения роторов. Основным недостатком резиносмесителей состоит в том, что в процессе смешения компонентов резиновой смеси может происходить неконтролируемый рост температуры смеси, связанный с высокой скоростью вращения роторов и интенсивным трением смеси внутри камеры. В итоге может начаться процесс образования поперечных связей между молекулами каучука в резиновой смеси – подвулканизация. Подобное явление может затруднить дальнейшую переработку резиновой смеси при производстве изделий. Резиносмешение смесей на основе жестких каучуков или с применением большого количества высокоактивных наполнителей проводят в несколько стадий (обычно две или три). Это значительно улучшает качество материала. Подобный подход часто используется при изготовлении резин для шинной промышленности.

С учетом характеристик герметизирующего жгута предпочтительной технологией смешения компонентов при его изготовлении является приготовление композиции в резиносмесителях периодического действия.

Изготовление (формирование) заготовок. Данная операция критически важна для эластомерных герметизирующих жгутов. Поскольку они используются в невулканизованном виде, выбор оптимальной технологии изготовления заготовок во многом определяет работоспособность жгута в процессах формования ПКМ. С учетом анализа типов изготавливаемых деталей из ПКМ, предпочтительными способами изготовления эластомерных заготовок являются каландрование (для жгутов прямоугольной формы) и шприцевание (для изготовления профилированных жгутов).

Каландрование. Процесс каландрования заключается в формировании длинномерного листа задаваемого калибра (ширины и толщины) из разогретой резиновой смеси, которое происходит в зазоре между горизонтальными валками, вращающимися навстречу друг другу. В описанном технологическом процессе материал пропускают через зазор каландра только один раз. Каландры классифицируют по форме заготовок следующим образом: листовальные – для изготовления гладких длинномерных листов; профильные – для выпуска листов с более сложной конфигурацией или заготовок требуемого профиля с нанесением на них рисунка. Основные технологические характеристики каландров – это число валков, их диаметр, длина рабочей части и пространственное расположение валков. При каландровании важно поддержание температурного режима и скорости перемещения обрабатываемого материала, что является важным аспектом для получения качественного полуфабриката. В процессе переработки резиновой смеси в листы на каландрах наблюдается анизотропия свойств, известная под названием ориентационного или каландрового эффекта, т. е. различие физико-механических свойств в направлении каландрования и перпендикулярно ему. При этом упруго-прочностные характеристики листа в первом случае больше, чем во втором.

Шприцевание. Шприцевание (или экструзия) применяется для формирования эластомерных заготовок заданной конфигурации (профиля) путем продавливания разогретой резиновой смеси через профилирующее отверстие (мундштук или головка). Шприцевание эластомеров проводят на специальном оборудовании – экструдерах, т. е. шприц-машинах («червячных» машинах) горячего и холодного питания. Шприцевание осуществляется на «червячных» машинах с одной или двумя головками. Наличие двух головок позволяет быстро переходить с одних параметров изготовления на другие без дополнительной подготовки, что сокращает время изготовления заготовок при широком ассортименте изделий.

Шприц-машины предназначены для получения профиля заданной формы и размеров, при этом длина заготовки может быть от нескольких сантиметров до десятков метров. С помощью экструдера можно гранулировать резиновую смесь или каучук, проводить пластикацию натурального каучука, а также они могут использоваться для обкладки шлангов, рукавов и кабелей резиновой смесью. В процессе шприцевания разогретая резиновая смесь непрерывно подается через профилирующее отверстие, находящееся в головке машины. При прохождении по зонам «червячной» машины, резиновая смесь претерпевает существенные изменения структуры. В экструдере можно выделить три рабочие зоны: питания (приемную), сжатия (рабочую) и нагнетания (выпускную или зону давления). Сначала резиновая смесь через загрузочную воронку подается в зону питания, где она, перемещаясь вдоль цилиндра, уплотняется и переходит в рабочую зону. В зоне сжатия за счет пластикации происходит дополнительное перемешивание материала. При этом наблюдается повышение температуры резиновой смеси. В зоне нагнетания «червяк» (шнек) осуществляет последовательную выгрузку заготовок путем их выдавливания через профилирующее отверстие. Характер шприцевания зависит от профиля нарезки «червяка», глубины шага, ширины гребня и радиального зазора, а также реологических свойств резиновой смеси, температурного режима, коэффициента трения при движении материала вдоль стенки рабочего канала и ряда

других факторов. Для уменьшения тепловыделения, приводящего к подвулканизации резиновых смесей, в шприц-машинах холодного питания увеличивают глубину нарезки «червяка» и наносят на него дополнительную нарезку.

Технология шприцевания позволяет изготавливать заготовки из резиновых смесей строго определенного профиля. Вследствие развивающихся при шприцевании высоких напряжений сдвига, заготовка, выходящая из профилирующей головки, меняет свою форму: увеличивается в сечении и сокращается в длину, т. е. дает усадку. Усадка, определяемая высокоэластической составляющей, во многом зависит от состава резиновой смеси и значительно снижается при увеличении степени наполнения, а также при введении в композицию добавок, ускоряющих структурную релаксацию.

Вулканизация. Эластомерные герметизирующие жгуты как товарный продукт представляют собой материал, находящийся в сыром (невулканизованном виде). Следует учитывать, что при их применении они не подвергаются вулканизации в классическом понимании процесса поперечного сшивания. Однако важно отметить, что в процессах вакуумной инфузии и автоклавного формования на жгуты действуют разнонаправленные факторы, такие как продолжительная экспозиция при высокой температуре (в зависимости от типов связующих температура процесса может достигать 300 °С) и длительное соприкосновение с горячим воздухом. Подобные явления наблюдаются при формировании крупногабаритных эластомерных изделий. Поэтому знание особенностей процесса вулканизации длинномерных изделий позволит прогнозировать поведение герметизирующих жгутов в процессе формования ПКМ и осуществлять их направленный выбор с учетом применяемых связующих и температурных параметров процесса изготовления ПКМ.

Из многообразия процессов вулканизации длинномерных изделий представляют интерес автоклавное формование, радиационная вулканизация, вулканизация с использованием инфракрасных лучей и вулканизация в расплаве солей. Указанные способы выбраны с учетом как параметров процессов формования ПКМ, так и на основании проведенного анализа полимерной основы резин – каучуков различного химического строения в качестве полимерной основы при разработке рецептур эластомерных герметизирующих жгутов.

Автоклавное формование. Вулканизацию длинномерных резиновых изделий под давлением в паровой, воздушной и паровоздушной среде обычно проводят в специальных аппаратах – автоклавах (вулканизационных котлах). В некоторых случаях вулканизацию в автоклавах осуществляют с применением в качестве теплоносителя горячей (перегретой) воды, азота и других газов. Широко распространена вулканизация под давлением в паровой среде как экономичный, безопасный и регулируемый процесс. В соответствии с законом Менделеева–Клапейрона существует зависимость температуры насыщенного водяного пара от его давления, что позволяет эффективно контролировать и регулировать процесс вулканизации резиновых изделий.

Автоклавы различаются по размерам, по расположению главной оси (горизонтальные и вертикальные), конструкции стенок (одностенные и двустенные), по типу затвора крышки (болтовые и байонетные, т. е. быстродействующие затворы) и вариантами обогрева рабочей зоны (паровая рубашка, змеевик, нагревательные секции) [30].

Процесс вулканизации в автоклавах является периодическим, а в тепловом отношении нестационарным. Максимальная скорость вулканизации в автоклавах обеспечивается при использовании пара с давлением 0,3–0,5 МПа.

Радиационная вулканизация. На современном этапе активно применяется новое направление в технологии производства резиновых изделий, которое позволяет применять ионизирующее излучение в радиационно-химических процессах для получения эластомерных материалов с улучшенными свойствами. Радиационная вулканизация происходит за счет способности эластомеров определенного химического строения образовывать пространственную сетку без добавления вулканизирующих агентов и подвода тепла.

Очень важно, что таким способом можно проводить вулканизацию каучуков, не имеющих двойных связей, таких как силоксановые, фторсилоксановые и этиленпропиленовые. Радиационную вулканизацию проводят при воздействии ионизирующих излучений высокой энергии и с использованием кобальтовых установок ^{60}Co . Радиационная вулканизация крайне эффективна при изготовлении длинномерных резинотехнических изделий на основе силоксановых эластомеров (трубки, шнуры, уплотнительные профили).

Вулканизация с использованием инфракрасных лучей. Вулканизация резин с применением в качестве теплоносителя инфракрасных лучей позволяет получить в зоне сшивания равномерную область теплового обогрева с температурой 180–210 °С. Это очень важно для длинномерных эластомерных изделий. Благодаря способности инфракрасных лучей к быстрому проникновению во внутренние области различных материалов, создаются условия для равномерного прогрева заготовки по толщине. Вулканизация резин инфракрасными лучами проводится с использованием в рецептуре вулканизирующих агентов высокой активности. Так, в случае резин из силоксановых каучуков в качестве вулканизирующего агента (органического пероксида) используется химически активный пероксид бензоила [31]. Шприцованные трубки и профили из резиновых смесей на основе силоксанового каучука с использованием инфракрасных лучей вулканизируют в туннельном вулканизаторе в среде воздуха. Оптимальные свойства профилированных резиновых изделий могут быть достигнуты за 30 с или 1 мин. Для вулканизации резинотехнических изделий толщиной >2 мм применение инфракрасных лучей в качестве теплоносителя малоэффективно.

Вулканизация в расплаве солей. При использовании непрерывных процессов шприцевания и вулканизации для изготовления длинномерных резиновых профилированных изделий необходимо использовать теплоносители, обеспечивающие большую отдачу тепла при высокой температуре. Таким материалом является эвтектический сплав СС-4, представляющий собой смесь нитратов натрия и калия и нитрита натрия, имеющий температуру плавления ~143 °С, обладающий теплостойкостью до 450 °С и хорошо растворимый в воде. Вулканизация в расплаве солей проводится на поточных линиях. Существенным недостатком процесса является деформация тонкостенных и полых профилей. Предотвращают искажение габаритных размеров профилей на линиях, где в качестве теплоносителя применяют взвешенные в нагретом воздушном потоке полые стеклянные шарики (баллотини) или кварцевый песок. В этом случае вулканизация проводится в псевдоожиженном слое. Данным методом изготавливают полые профили сложной конфигурации и пористые эластомерные изделия.

Каучуки для герметизирующих жгутов

С учетом задач использования герметизирующих жгутов при формировании ПКМ, они должны иметь комплекс технических характеристик. Это такие свойства, как высокая стойкость к старению, длительному воздействию высоких температур и способность к экспозиции в воздушной среде. Высокая скорость вулканизации для эластомерных жгутов не является обязательной, так как они должны длительно выдерживаться при высоких температурах и легко отделяться от оснастки после завершения формования. Указанные особенности диктуют необходимость разработки рецептур эластомерных жгутов с малыми скоростями вулканизации.

Поэтому считается целесообразным в качестве полимерной основы для изготовления герметизирующих жгутов рассматривать силоксановые каучуки и бутилкаучук. Резины на основе силоксановых каучуков обладают длительной работоспособностью в широком интервале температур (от –60 до +(250–300) °С) и стойки к старению в условиях длительного воздействия воздушной среды. Бутилкаучук за счет высокой

газонепроницаемости имеет хорошую герметизирующую способность. Бутилкаучук обладает малой непредельностью, поэтому резины на его основе имеют высокую стойкость к тепловому старению. Кроме того, он устойчив к длительному воздействию воздушной, паровой и паровоздушной среды, что подтверждается использованием резин на его основе в шинной промышленности в качестве диафрагм и варочных камер форматоров-вулканизаторов.

Силоксановые каучуки

Кремнийорганические полисилоксановые каучуки – высокомолекулярные полимеры с общей формулой $(R_2SiO)_n$ относятся к классу так называемых полуюрганических полимеров. Силоксановая природа основной цепи сближает их с неорганическими природными полимерами типа кварца, а наличие углеводородных радикалов, связанных с атомом кремния, определяет их близость к органическим полимерам. Благодаря своей промежуточной природе силоксановые каучуки сочетают черты, присущие обоим классам полимеров. За минимальную область работоспособности полисилоксановых резин можно принять температурный интервал от -50 до $+250$ °С с расширением его пределов для специальных сортов от -100 до -115 °С и от $+300$ до $+315$ °С (кратковременно – до 370 °С).

Молекулы полисилоксанового каучука имеют спиралевидное строение. На один виток приходится шесть звеньев R_2SiO . Взаимное отталкивание органических радикалов приводит к тому, что органосилоксановые полимеры с высокой молекулярной массой (400–700 тыс. и более) являются, по существу, вязкими жидкостями или «псевдоэластомерами». Особенности молекулярного строения силоксановых каучуков необходимо учитывать при составлении рецептур силоксановых резин. Поскольку ненаполненные эластомеры обладают крайне низкой прочностью, для изготовления промышленных резин необходимо использовать активные (усиливающие) наполнители. Следует отметить, что ненаполненные вулканизаты кремнийорганических каучуков обладают малыми значениями сопротивления разрыву, вследствие чего, упоминая о прочности, термостойкости и других качествах полисилоксановых каучуков, подразумевают их наполненные вулканизаты.

Для полисилоксановых каучуков почти все минеральные наполнители являются усиливающими, однако наибольшее усиление дает применение различных сортов кремнекислотных наполнителей. В качестве усиливающих наполнителей обычно используют различные формы кремнезема – в основном пирогенные аэросилы с высокой удельной поверхностью (аэросилы А-300 и А-380), получаемые сжиганием тетрахлорида кремния в потоке водорода, а также белые сажи – кремнеземы, осаждаемые из водных растворов силикатов и имеющие удельную поверхность 50 – 100 м²/г. Ряд смесей может содержать полуактивные наполнители, такие как оксид цинка и диоксид титана. Содержание активных наполнителей в резиновой смеси составляет 20–60 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. К числу других минеральных веществ, включаемых в рецептуру полисилоксановых резин, относятся оксид цинка, силикат алюминия, алюмосиликат натрия, глинозем, цирконаты и фторцинконаты бария и магния.

При изготовлении резин на основе полисилоксанов имеет место сильное взаимодействие силанольных групп активного кремнеземного наполнителя с концевыми гидроксильными группами каучука, что приводит к преждевременному (в течение 0,5–4 ч) структурированию резиновой смеси после окончания смешения с образованием сетчатой структуры. Описанные явления отрицательно влияют на технологические свойства композиций и осложняют последующую вулканизацию. Этот недостаток устраняется добавлением в рецептуру так называемых антиструктурирующих добавок – низкомолекулярных силоксанов с концевыми группами. Вводимые в композицию добавки (2–10 мас. ч.), взаимодействуя с активными наполнителями, блокируют их, препятствуя образованию сетчатой структуры между макромолекулами каучука и частицами наполнителя. Наиболее активные антиструктурирующие добавки позволяют перерабатывать эластомерные композиции в течение 1 года после их изготовления.

Сера не используется в качестве вулканизирующего агента для силоксановых каучуков. Полисилоксановые каучуки вулканизуют главным образом перекисями. Для этого применяют органические пероксиды различного химического строения в дозировках 0,5–1,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Выпускаемые на основе полисилоксановых каучуков резины можно разделить по наиболее характерным свойствам или областям их применения на следующие группы: общего назначения, обладающие низкой усадкой, высокотермостойкие, высокоморозостойкие, обладающие высокой прочностью на разрыв и раздир, изоляционные и стойкие к действию растворителей.

Свойства силоксановых резин определяются как химическим строением каучука, так и применяемыми наполнителями и другими специальными ингредиентами. Так, низкоусадочные смеси создаются на основе силоксановых каучуков, содержащих винильные группы, а высокую морозостойкость резинам придают фенолсодержащие полисилоксановые каучуки. Наиболее высокими физико-механическими показателями обладают резины на основе метилфенилвинилсилоэластомеров, наполненных этерифицированной кремнекислотой. Высокую маслостойкость проявляют вулканизаты фтор- и нитрилсилоксановых каучуков. Наиболее морозостойкими (сохраняющими эластичность до температуры от -80 до -90 °С) являются резины на основе каучука СКТЭ-30, содержащие этильные звенья, а также на основе каучуков СКТФВ-2101, СКФВ-2103 и СКТФВ-803, содержащие 8–10 % (мольн.) дифенилсилоксановых звеньев.

Основными потребителями силоксанов являются авиационная (герметизирующие и уплотняющие прокладки, мембраны, гибкие соединения, воздухопроводы, амортизаторы и другие детали, работающие в условиях резкого перепада температур, в атмосфере озона и т. п.) и электропромышленность (герметизация электронной аппаратуры; изоляция проводов и кабелей, работающих при повышенной температуре во влажной среде и морской воде; антиобледенители; беспроводные обогреватели и т. п.). Горение полисилоксановых резин не сопровождается выделением токсичных продуктов и оставляет изолирующий слой – диоксид кремния.

Анализируя характеристики силоксанового каучука и резин на его основе, необходимо отметить, что они могут использоваться для изготовления герметизирующих жгутов. При разработке эластомерных композиций новых марок необходимо применять полуактивные наполнители, использовать активные марки антиструктурирующих добавок и снижать дозировку вулканизирующего агента. Диапазон применения силоксановых каучуков для изготовления ПКМ – формование при температурах до 300 °С.

Бутилкаучук

Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим (1–5 % (по массе)) количеством изопрена, который получают катионной сополимеризацией указанных мономеров в присутствии катализаторов Фриделя–Крафтса.

Изобутиленовая основа бутилкаучука обуславливает его низкую газо- и влагопроницаемость. По газонепроницаемости он превосходит все известные каучуки, за исключением тиокола и этиленпропиленового каучука. Это объясняется большим количеством стерических препятствий вследствие наличия метильных групп и малой подвижностью основной макромолекулярной цепи полимера из-за малого количества двойных связей. Газопроницаемость бутилкаучука при комнатной температуре значительно меньше, чем у содержащих двойные связи полидиенов; в 12 раз меньше, чем у натурального каучука и в 37 раз меньше, чем у бутадиенового каучука.

Еще одна из особенностей бутилкаучука, которая отличает его от натурального и бутадиен-стирольного каучука, – низкая непердежность, составляющая ~3 % от непердежности натурального каучука. Этим, прежде всего, объясняются такие ценные свойства бутилкаучука, как прекрасная стойкость к действию кислорода, озона и различных химических агентов. На свойства бутилкаучука влияет также молекулярная масса, степень разветвленности и др.

В промышленности для улучшения эксплуатационных свойств бутилкаучука его модифицируют галогенами – хлором или бромом. Резины из галобутилкаучуков обладают всем комплексом технических характеристик, которыми обладают резины из бутилкаучука, но по сравнению с бутилкаучуком имеют худшие морозостойкость и светостойкость. Введение галогена в макромолекулу бутилкаучука позволяет придать каучуку и резинам на его основе ряд ценных технических свойств – прежде всего высокую адгезию к корду и повышенную скорость вулканизации. Это важно для шинной промышленности при изготовлении конфекционных деталей.

Изготовление резиновых смесей из бутилкаучука, их каландрование, шприцевание и вулканизацию проводят на стандартном оборудовании, применяемом в резиновой промышленности, но переработка бутилкаучука имеет ряд особенностей. Бутилкаучук не совулканизуется с каучуками общего назначения вследствие значительного отличия в скорости вулканизации (вулканизационной активности). Поэтому бутилкаучук желательно перерабатывать на отдельных вальцах или резиносмесителях. В случае отсутствия отдельного оборудования имеющиеся вальцы или резиносмесители (до переработки на них бутилкаучука) должны быть полностью очищены от остатков ингредиентов и каучуков общего назначения.

Следует отметить, что бутилкаучук легко совмещается и совулканизуется с этиленпропиленом, галобутил- и хлоропреновыми каучуками, полиизобутиленобутиленом, полиэтиленом, полипропиленом.

Бутилкаучук достаточно стоек к воздействию кислорода и солей переменной валентности. При воздействии ультрафиолетовых лучей, ионизирующих излучений и механических нагрузок он заметно деструктируется, но устойчив к действию воды, кислот, легко реагирует с галогенами на свету, при этом наблюдается быстрое уменьшение молекулярной массы. Для бутилкаучука характерны реакции, протекающие по двойным связям изопренильных звеньев. В процессе старения происходит сшивание бутилкаучука преимущественно по имеющимся двойным связям.

В случае применения композиций бутил- и галобутилкаучуков при изготовлении герметизирующих жгутов и разработке новых резин на их основе следует учесть ряд особенностей. Для смесей из бутилкаучука в качестве вулканизирующих агентов необходимо применять фенолформальдегидные смолы в увеличенных дозировках, так как они обладают дополнительным пластифицирующим действием. Температурный диапазон эксплуатации – до 200 °С. В случае необходимости повышения термостойкости до 210–215 °С в качестве вулканизирующих агентов возможно использовать динитрозосоединения или п-хинондиоксид. В случае использования жгута с повышенной температурой формования (>200 °С) – за счет возможного совмещения бутилкаучука с более термостойкими каучуками – необходимо применять галобутилкаучук.

Заключения

Описаны основные закономерности при разработке рецептуры и технологии изготовления, а также технологические и эксплуатационные показатели длинномерных эластомерных материалов, применяемых в качестве герметизирующих жгутов для процесса вакуумной инфузии и других методов формования ПКМ. Даны рекомендации по разработке рецептур эластомерных герметизирующих жгутов из каучуков различного химического строения, что позволит повысить качество эластомерных композиций при разработке жгутовых материалов новых марок и расширить их ассортимент.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 1. С. 25–26.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. № 4. С. 2–7.
4. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 346–348.
5. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
6. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносоев А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного значения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
7. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
8. Каллистер У., Ристич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры). СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 896 с.
9. Rudd C.D., Long A.C., Kendall K.N., Mangin C.G.E. Liquid Moulding Technologies. Wood Head Publishing and SAE International, 1997. P. 42–57.
10. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
11. 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: 03.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
12. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2016. 820 с.
13. Дуонова В.А., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.И., Сидельников В.В., Сомов А.В. Методы формообразования металлополимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 09.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-6-65-77.
14. Славин А.В., Донецкий К.И., Хрульков А.В. Перспективы применения полимерных композиционных материалов в авиационных конструкциях в 2025–2035 гг. (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 11 (117). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.03.2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-11-81-92.
15. Донецкий К.И., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.03.2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-6-58-67.
16. Хрульков А.В., Донецкий К.И., Усачева М.Н., Горянский А.И. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). Часть 2 // Труды ВИАМ. 2022. № 7 (113). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.03.2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-7-50-62.
17. Белинис П.Г., Донецкий К.И., Лукьяненко Ю.В., Рогожников В.Н., Майер Ю., Быстрикова Д.В. Объемно-армирующие цельнотканые преформы для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
18. Vacuum injection process for manufacturing fiber reinforced composite products involves evacuating second chamber causing resin to flow into preform in adjacent evacuated first chamber: pat. 10013409 DE; appl. 17.03.00; publ. 23.04.00.
19. Большой справочник резинщика: в 2 ч. М.: Техинформ, 2012. 1385 с.
20. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
21. Федюкин Д.П., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
22. Махлис Ф.А., Федюкин Д.П. Терминологический справочник по резине. М.: Химия, 1989. 400 с.

23. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 502 с.
24. Агаянц И.М. Пять столетий каучука и резины. М.: Модерн-А, 2002. 432 с.
25. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. 4-е изд. М.: Химия, 1978. 528 с.
26. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий / под общ. ред. Ю.Ф. Шутилина. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 972 с.
27. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): в 2 т. Казань: Изд-во КГТУ, 2010. 1084 с.
28. Каучук и резина. Наука и технология / пер. с англ. под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
29. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: РИАС, 2007. 383 с.
30. Лепетов В.А., Юрцев Л.Н. Расчеты и конструирование резинотехнических изделий. Изд. 3-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1987. 406 с.
31. Шетц М. Силиконовый каучук. М.: Химия, 1975. 400 с.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 5 vols. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, vol. 1, pp. 25–26.
3. Kablov E.N. The sixth technological order. *Nauka i zhizn*, 2010, no. 4, pp. 2–7.
4. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, pp. 346–348.
5. Kablov E.N. Aerospace materials science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.
6. 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: March 03, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
7. 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.
8. Callister U., Ristic D. *Materials science: from technology to application (metals, ceramics, polymers)*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 896 p.
9. Rudd C.D., Long A.C., Kendall K.N., Mangin C.G.E. *Liquid Moulding Technologies*. Wood Head Publishing and SAE International, 1997, pp. 42–57.
10. Kryzhanovsky V.K., Kerber M.L., Burlov V.V. *Manufacture of products from polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2004, 464 p.
11. 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: March 03, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
12. Mikhailin Yu.A. *Structural polymeric composite materials*. 2nd ed. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2016, 820 p.
13. Duyunova V.A., Serebrennikova N.Yu., Nefedova Yu.N., Sidelnikov V.V., Somov A.V. Methods of forming metal-polymer composite materials (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 09, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-65-77.
14. Slavin A.V., Donetsk K.I., Khrulkov A.V. Prospects for the use of polymer composite materials in aircraft structures in 2025–2035 (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 11 (117), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 09, 2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-11-81-92.

15. Donetskiy K.I., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. Infusion methods for the manufacture of polymer composite materials (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 09, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-58-67.
16. Khrulkov A.V., Donetskiy K.I., Usacheva M.N., Goryansky A.N. Infusion methods for the manufacture of polymer composite materials (review). Part 2. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 09, 2023). DOI: 10.1877/2307-6046-2022-0-7-50-62.
17. Belinis P.G., Donetskiy K.I., Lukyanenko Yu.V., Rogozhnikov V.N., Mayer Yu., Bystrikova D.V. Volume reinforcing solid-woven preforms for manufacturing of polymer composite materials (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
18. *Vacuum injection process for manufacturing fiber reinforced composite products involves evacuating second chamber causing resin to flow into preform in adjacent evacuated first chamber*: pat. 10013409 DE; appl. 17.03.00; publ. 23.04.00.
19. *A large reference book of rubber workers*: at 2 parts. Moscow: Tekhinform, 2012, 1385 p.
20. *Technology of rubber: Formulation and testing*: trans. from Engl. Ed. J.S. Dick. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010, 620 p.
21. Fedyukin D.P., Makhlis F.A. *Technical and technological properties of rubbers*. Moscow: Khimiya, 1985, 240 p.
22. Makhlis F.A., Fedyukin D.L. *Terminological guide to rubber*. Moscow: Chemistry, 1989, 400 p.
23. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. *Technology of elastomeric materials*. Moscow: NPPA "Istek", 2009, 502 p.
24. Agayants I.M. *Five centuries of rubber and rubber*. Moscow: Modern-A, 2002, 432 p.
25. Koshelev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. *General rubber technology*. 4th ed. Moscow: Khimiya, 1978, 528 p.
26. Ososhnik I.A., Shutilin Yu.F., Karmanova O.V. *Manufacture of rubber technical products*. Ed. Yu.F. Shutilin. Voronezh: Voronezh State Tech. Acad., 2007, 972 p.
27. Grishin B.S. *Materials of the rubber industry (information-analytical database)*: in 2 vols. Kazan: KSTU, 2010, 1084 p.
28. *Rubber and resins. Science and technology*: trans. from Engl. Ed. A.A. Berlin, Yu.L. Morozov. Dolgoprudny: Intellect, 2011, 768 p.
29. Nudelman Z.N. *Fluororubbers: basics, processing, application*. Moscow: RIAS, 2007, 383 p.
30. Lepetov V.A., Yurtsev L.N. *Calculations and design of rubber products*. 3rd ed., rev. and add. Leningrad: Khimiya, 1987, 406 p.
31. Shetz M. *Silicone rubber*. Moscow: Khimiya, 1975, 400 p.

Информация об авторах

Чайкун Александр Михайлович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Боброва Инна Игоревна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Герасимов Дмитрий Михайлович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Сергеев Александр Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander M. Chaykun, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Inna I. Bobrova, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Dmitry M. Gerasimov, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Alexander V. Sergeyev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 24.03.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.04.2023.
 The article was submitted 24.03.2023; approved and accepted for publication after reviewing 07.04.2023.

Научная статья

УДК 620.193.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-69-83

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКСИДНАЯ КОРРОЗИЯ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ГТД***Я.В. Толмачев¹, С.В. Заварзин¹, А.О. Лощинина¹, А.В. Князев¹*

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

Аннотация. Рассмотрены вопросы коррозии керамических термобарьерных покрытий под воздействием расплава смеси оксидов кальция, магния, алюминия и кремния (CMAS). Показано влияние структуры термобарьерных покрытий на CMAS-коррозию. Подробно разобраны механизмы разрушения термобарьерных покрытий. Установлено, что основной причиной разрушения является различие температурных коэффициентов линейного расширения слоев, пораженных расплавом CMAS, и остальной термобарьерной системы. Рассмотрены методы испытания термобарьерных покрытий на CMAS-коррозию.

Ключевые слова: термобарьерные покрытия, керамика, керамические покрытия, оксид циркония, CMAS-коррозия, высокотемпературная коррозия

Для цитирования: Толмачев Я.В., Заварзин С.В., Лощинина А.О., Князев А.В. Высокотемпературная оксидная коррозия керамических материалов ГТД // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-69-83.

Scientific article

**HIGH TEMPERATURE OXIDE CORROSION
OF CERAMIC MATERIALS IN TURBINE ENGINES***Ya.V. Tolmachev¹, S.V. Zavarzin¹, A.O. Loshchinina¹, A.V. Knyazev¹*

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 issues of corrosion of ceramic thermal barrier coatings caused by the molten mixture of calcium, magnesium, aluminium and silicon oxides (CMAS). The influence of structure of the thermal barrier coatings on CMAS-corrosion is examined. The failure mechanisms of thermal-barrier coatings are discussed in detail. It has been determined that the primary cause of failure is the difference in the coefficients of thermal expansion between the CMAS-penetrated layers and the rest of the thermal barrier system. Different methods of testing the effects of CMAS-corrosion on thermal barrier coatings are reviewed.

Keywords: thermal barrier coatings, ceramics, ceramic coatings, zirconia, CMAS-corrosion, high temperature corrosion

For citation: Tolmachev Ya.V., Zavarzin S.V., Loshchinina A.O., Knyazev A.V. High temperature oxide corrosion of ceramic materials in turbine engines. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-69-83.

Введение

Термобарьерные покрытия (ТБП) широко применяются для защиты металлических деталей газотурбинных двигателей (ГТД) с целью повышения рабочей температуры и КПД двигателя [1–10]. Типичное ТБП имеет многослойную структуру (рис. 1) [11, 12]. Верхний керамический слой позволяет снизить температуру поверхности более чем на 165 °С, в перспективе – на 200 °С [13–15]. Более низкая температура металлических лопаток может помочь повысить рабочую температуру и продлить срок их службы. Чаще всего керамическое покрытие представляет собой оксид ZrO_2 , стабилизированный 6–8 % (по массе) Y_2O_3 (YSZ) [16–19]. Применение также нашли материалы со структурой пироклора, такие как цирконаты лантанидов – например, $Gd_2O_3-ZrO_2$, $Gd_2Zr_2O_7$ и $Sm_2O_3-ZrO_2$. Двумя основными методами получения керамических покрытий являются воздушно-плазменное напыление (APS) и электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы (EB-PVD) [20–23]. Метод EB-PVD позволяет создавать покрытия с более высокой устойчивостью к деформации и более гладкой поверхностью, однако его существенным недостатком является высокий расход сырья [24]. Методом APS можно получить различные материалы с пониженной теплопроводностью и повышенной химической стойкостью при более низкой стоимости по сравнению с методом EB-PVD [25, 26]. Важным различием между покрытиями, полученными разными методами, является их структура. Покрытия, изготовленные с помощью метода EB-PVD, имеют столбчатое строение, в то время как покрытия, нанесенные с помощью метода APS, имеют слоистое строение с расположением слоев параллельно подложке (рис. 2).

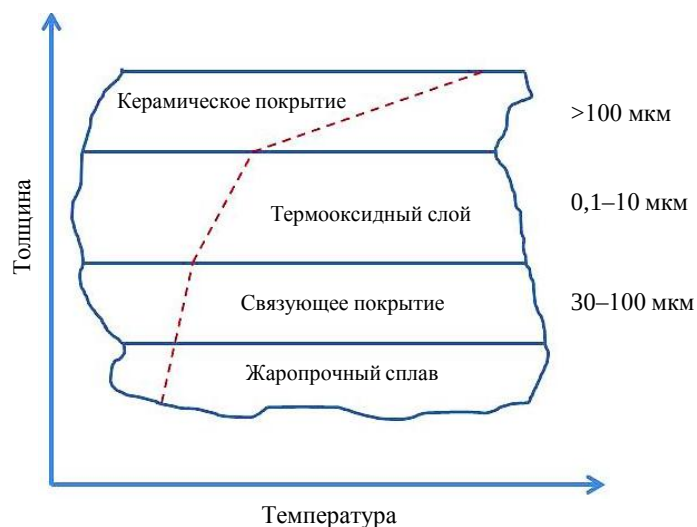


Рис. 1. Схематическое изображение многослойного термобарьерного покрытия (пунктиром обозначен температурный градиент)

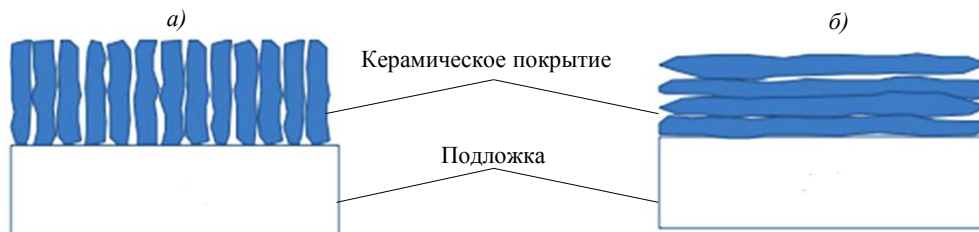


Рис. 2. Строение керамических покрытий, полученных методами EB-PVD (а) и APS (б)

Связующее покрытие, входящее в состав ТБП, обеспечивает хорошую адгезию между керамическим верхним покрытием и подложкой – например, лопаткой ГТД, изготовленной из жаропрочного сплава (рис. 1). Сплав MCrAlY (М: Ni, Co или Ni + Co) является наиболее распространенным связующим покрытием благодаря его хорошим термическим свойствам [12, 27]. Он также может защитить основной материал подложки, образуя термооксидный слой, обычно представляющий собой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6]. Термооксидный слой может образовываться как естественным путем в ходе эксплуатации, так и формироваться искусственно с помощью термообработки. Промежуточный термооксидный слой между керамическим и связующим покрытием служит для предотвращения дальнейшего окисления последнего [28, 29]. Вместе с тем образование и рост термооксидного слоя может приводить к образованию трещин вследствие его утолщения [30], смещения или появления сжимающего напряжения при термоциклировании по причине разницы температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) оксидного слоя и связующего металлического покрытия [31, 32].

Пористая структура керамического покрытия является причиной развития особого вида высокотемпературной коррозии, вызываемого попаданием в поры во время эксплуатации расплавов золы и пыли. Оседая в двигателе, они вступают в реакцию с покрытиями с образованием силикатных фаз, что приводит к снижению защитной способности, растрескиванию и отслоению покрытия [33]. В результате покрытие лишается термобарьерных и антиокислительных свойств и не препятствует коррозии материалов основы [27, 34]. Представленная статья посвящена данному виду коррозии – так называемой CMAS-коррозии.

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

CMAS-коррозия

Процесс CMAS-коррозии – это особый вид высокотемпературной коррозии, которому подвержены керамические материалы в условиях совместного действия пыли, золы и высоких температур, приводящих к их расплавлению и реакции с ТБП. Анализ отложений, образующихся в процессе коррозионного воздействия, показал, что они представляют собой кальций-магний-алюмосиликат (CMAS).

Первым упоминанием о CMAS-коррозии можно считать работу [35], в которой выявлены проблемы, вызванные отложением вулканического пепла на горячих частях газовых турбин. Хотя в упомянутой работе не испытывались детали с ТБП, ее авторы выявили деградацию, вызванную расплавленными отложениями, что привело к проведению дальнейших исследований в этой области. При введении контролируемых количеств вулканического пепла в горячие части двигателя установлено, что этот пепел плавится при температуре от 1090 до 1150 °С и оседает в виде отложений на поверхностях деталей. Считается, что данный вид коррозии происходит только при температуре >1150 °С, так как для CMAS-коррозии требуется наличие жидкой фазы (расплава) [36].

Дальнейшие исследования, проведенные на более современных двигателях, показали, что разрушение ТБП происходит при поглощении из воздуха песчаных частиц. В работе [37] проведено одно из первых исследований, показывающих, что ТБП легко разрушаются под действием расплавов песка и частиц стекла, а образующиеся при этом отложения впервые идентифицированы как CMAS. Следует отметить, что очень мелкие частицы (диаметром <10 мкм) могут проходить через сепаратор и попадать в горячую часть двигателя. Обычно они не обладают достаточной кинетической энергией, чтобы вызвать повреждение ТБП, однако они аэродинамически улавливаются газами и осаждаются на поверхности двигателя [38]. Установлено, что в большинстве случаев качественный состав образующегося осадка одинаков и содержит CaO , MgO , Al_2O_3 и

SiO₂ [36]. Это означает, что компоненты CMAS присутствуют в обычной «пыли», а различаются лишь их соотношения. Когда эти компоненты смешиваются в определенной пропорции, они образуют эвтектический кальций-магний-алюмосиликат (CMAS). Температура плавления CMAS обычно составляет ~1240 °C, что намного меньше, чем у отдельных компонентов, которые сами по себе не вызывали бы проблем.

Помимо песка, пыли и пепла, источником CMAS может быть доломит – минерал, состоящий из карбонатов кальция и магния. Он был идентифицирован как наиболее распространенный компонент среди обнаруженных в газовых турбинах самолетов, летавших над Саудовской Аравией, и его наличие коррелирует со снижением производительности двигателей. Доломит легко образует CMAS в газовой турбине даже с небольшим количеством алюмосиликата, который также присутствует в большом количестве в том же регионе. Многие из этих вышеприведенных соединений обнаружены в местах, где CMAS-коррозия представляет наибольшую проблему для самолетов. Любое сочетание указанных выше минералов может привести к образованию смеси, вызывающей коррозию покрытия [39].

Исследование ТБП, полученных с помощью метода EB-PVD, показало, что они уязвимы к CMAS-коррозии из-за своей пористой структуры – расплав CMAS проникает в поры, приводя как к химическому, так и к микроструктурному разрушению покрытия [40]. Поскольку значения ТКЛР для CMAS и ТБП сильно различаются, то при затвердевании могут происходить разрушение столбчатой структуры покрытия, расслаивание, скалывание и отслоение керамического покрытия от связующего [38].

Детальное изучение коррозионного воздействия CMAS на ТБП, полученных с помощью метода EB-PVD, проведено в работах [41–43]. Композиция CMAS не плавилась, не проникала и не проявляла адгезии к покрытию при температуре <1230 °C, частичное плавление происходило при температуре 1235 °C, а полное – при 1240 °C. Наблюдалось, что расплав CMAS проникал вплоть до подложки, заметно разрушая термооксидный слой алюминия, что способствовало отслаиванию керамического покрытия. Проникновение на глубину 200 мкм в случае ТБП, полученных методом EB-PVD, заняло менее одной минуты даже при самой низкой температуре 1240 °C, при которой расплав CMAS остается жидким [41]. Поэтому следует ожидать, что расплав CMAS может проникать вглубь покрытия, достигая самой подложки еще до того, как он нагреется до максимальной температуры. Это объясняет, почему коррозия на разделе фаз «керамика/подложка» начинается сразу после плавления CMAS.

При исследовании деталей, используемых в полевых условиях, обнаружено, что глубина проникновения CMAS зависит от их расположения в двигателе и оказывает значительное влияние на отслаивание. При этом в глубоко пораженных областях наблюдаются множественные подповерхностные расслоения, исходящие из одной канальной трещины. Обнаружено также, что расположение отслоений преобладает на трех уровнях: непосредственно над связующим покрытием, рядом с нижней частью области, пропитанной CMAS, и чуть ниже поверхности.

Так, расслоения чуть ниже поверхности полностью заполняются CMAS, поэтому обычно отслаивающиеся фрагменты все еще имеют прочную адгезию к покрытию. Те, что примыкали к нижней части области проникновения CMAS, имели тенденцию к соединению друг с другом, вызывая растрескивание больших участков. Однако наибольшее влияние на долговечность ТБП оказывали расслоения чуть выше связующего покрытия.

Химический состав отложений CMAS варьируется в зависимости от глубины проникновения в ТБП, что указывает на существование нескольких стадий плавления и проникновения и согласуется со стохастическим характером поглощения и отложения кремнистого шлама [34]. Установлено, что сама структура CMAS меняется на глубине 150 мкм. На поверхности исследуемой детали структура CMAS аморфная, а по мере проникновения вглубь покрытия она становится кристаллической.

Максимальная рабочая температура ТБП потенциально ограничена CMAS-коррозией. Когда осадок CMAS плавится, он проникает вглубь покрытия через все открытые поры за счет капиллярного эффекта. При снижении температуры CMAS охлаждается и затвердевает, что приводит к увеличению модуля упругости всего пораженного участка [44]. Поскольку весь участок, пораженный CMAS, по сути, является цельной твердой структурой, он полностью теряет способность к деформации, а также возрастает его теплопроводность. Именно когда пораженная область подвергается быстрому охлаждению, расслаивание покрытия становится основным видом разрушения. Эта потеря способности к деформации является значительной проблемой для ТБП, так как делает их восприимчивыми к термомеханическому разрушению, вызванному термоциклированием, которому они подвергаются во время их обычного жизненного цикла. Термобарьерные покрытия, полученные как методом EB-PVD, так и методом APS, подвержены потере стойкости при деформации из-за пористых структур, необходимых для снижения их теплопроводности, а также для компенсации несоответствия коэффициента теплового расширения между ТБП и подложкой.

Механизм CMAS-коррозии

Механизм разрушения, как было описано ранее, заключается в проникновении расплава CMAS в поры, что при его застывании приводит к образованию монолитной структуры покрытия с полной потерей способности к деформации. Изучение образцов ТБП, полученных методом EB-PVD и подвергшихся CMAS-коррозии, показало, что на основной протяженности «столбцы» оставались нетронутыми, хотя и были пропитаны расплавом CMAS, тогда как их вершины и граница раздела фаз «подложка/керамика» претерпевали значительную деградацию, как показано на рис. 3. Вершины «столбцов» полностью теряли свою форму и превращались в шаровидные частицы, встроенные в слой CMAS. Глубина пораженного участка увеличивалась при повышении температуры. При температуре 1240 °C участок шаровидных частиц углубился в покрытие всего на 14 мкм, в то время как при температуре 1400 °C – до ~42 мкм. Однако следует отметить, что общий вид разрушающегося участка не связан с температурой, а количество шаровидных частиц не увеличивалось с ее повышением. Все открытые поры в ТБП с любой структурой уязвимы к воздействию расплава CMAS из-за его высокой смачивающей способности, вследствие которой он способен быстро распространяться по поверхности и проникать вглубь покрытия. Скорость проникновения зависит от количества расплава, из чего можно сделать вывод о том, что на нее влияет кинетика плавления [43] и капиллярный поток внутрь среды [41, 45].

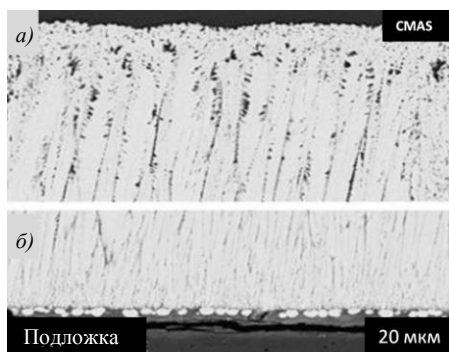


Рис. 3. Внешний вид подвергшихся CMAS-коррозии шлифов термобарьерного покрытия (ТБП), полученного с помощью метода электронно-лучевого физического осаждения из паровой фазы (EB-PVD), в верхней зоне реакции на границе «CMAS/керамическое покрытие», где видно образование глобулярных частиц (а), а также в нижней зоне реакции на границе «керамическое покрытие/подложка», где видно разрушение на подложке (б) [41]

Когда расплав CMAS охлаждается, он застывает, сплавляя кончики «столбцов», что приводит к потере способности покрытия деформироваться под напряжением, вызванным несоответствием коэффициентов теплового расширения керамического слоя и металлической подложки. Вследствие этого покрытие подвержено прогрессирующему расслоению, а со временем – к потере теплоизоляционных свойств и разрушению металлической подложки. При этом покрытие подвергается интенсивной химической коррозии со стороны расплава CMAS [41].

Условно механизм коррозионного воздействия расплава CMAS на ТБП можно разделить на два процесса расслаивания: физико-химический, связанный с капиллярными эффектами в ТБП и разницей значений ТКЛР между ним и отложениями CMAS, а также химический, связанный с растворимостью в расплаве CMAS компонентов керамического покрытия.

В работе [44] показано, что расслоение ТБП, полученных с помощью метода EB-PVD, под действием расплава CMAS происходит преимущественно по *mode I* (нагружение растяжением) по механизму «шокового охлаждения». Предложенный механизм основан на следующих положениях:

- при охлаждении ниже температуры плавления (1240 °C) смоченный расплавом CMAS слой покрытия приобретает композиционные термомеханические свойства, сравнимые со свойствами плотного (беспористого) керамического покрытия YSZ, вследствие того, что смесь CMAS, застывшая в «межстолбчатом» пространстве, занимает малую долю объема [46];

- при быстром охлаждении во время остановки двигателя, вследствие затвердевания расплава CMAS вблизи поверхности развиваются большие растягивающие напряжения [47];

- возникающее напряженное состояние сравнимо с состоянием, вызванным тонкой пленкой, обладающей остаточным натяжением и находящейся на толстой подложке [48, 49] с соответствующей склонностью к расслаиванию;

- растягивающие напряжения вызывают отслоение, которое распространяется параллельно поверхности на характерной глубине при условии стационарности трещинодвижущей силы, называемой также интенсивностью высвобождения упругой энергии или G -параметром [47, 49];

- при повторном нагреве выше температуры плавления CMAS расплав капиллярно затягивается, заполняя образовавшиеся полости.

В соответствии с описанным механизмом разрушение покрытия может быть следствием кумулятивного эффекта отслоения материала, вызванного термоциклированием.

При достижении комнатной температуры может возникнуть дополнительный механизм. В этом случае в застывшем слое расплава CMAS из-за высокого модуля упругости и низкого ТКЛР (по сравнению с подложкой) развивается высокое сжимающее напряжение. При наличии внутренней кромки (например, горизонтальной перемычки между «столбцами», вызванной спеканием) напряжение может частично релаксироваться параллельно подложке (рис. 4) [50]. Возникающие при этом деформации приводят к изгибу «столбцов» ТБП ниже смоченного расплавом CMAS слоя, что способствует их растрескиванию в указанных областях. Более того, при расслоении, исходящем от «кромки», развивается трещинодвижущая сила, достигая критического значения G_c – параметра, являющегося критерием разрушения материала. Если трещинодвижущая сила достаточно велика, то в определенной области может произойти полное отслоение керамического покрытия. Хотя докритические расслоения такого типа на данный момент не обнаружены, такой механизм мог бы объяснить сколы на большой площади.

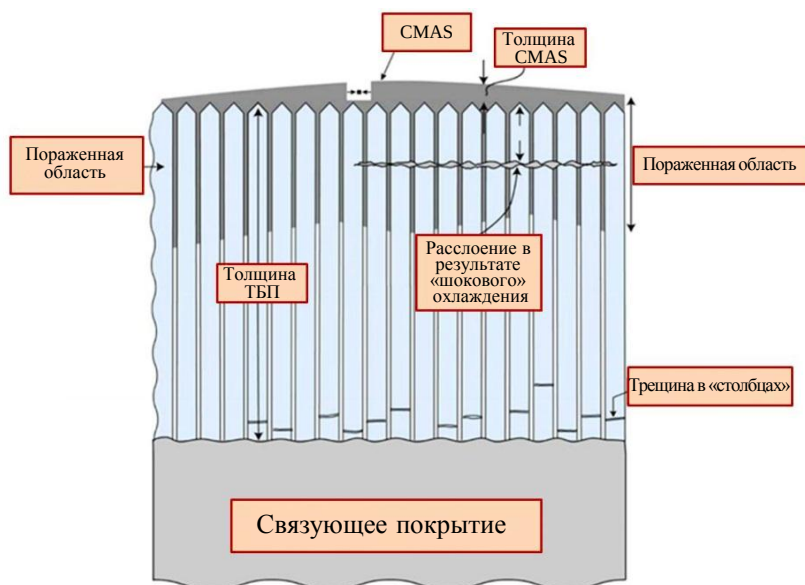


Рис. 4. Схематическое изображение термобарьерного покрытия (ТБП) при CMAS-коррозии [44]

Химическое воздействие расплава CMAS на ТБП может приводить к растворению компонентов керамического слоя – например, оксидов циркония и иттрия, на границах зерен [37]. При превышении предела растворимости оксида циркония образуется мелкозернистая фаза, обедненная оксидом иттрия. Вследствие химического воздействия может происходить истончение керамического слоя ТБП и вскрытие внутренних пор. Данный механизм во многом аналогичен механизму «флюсования», описанному для высокотемпературной солевой коррозии жаропрочных сплавов [51]. Следует отметить, что химическое воздействие расплава CMAS может сильно меняться в зависимости от состава керамического слоя, так как последний может быть чувствителен к разным компонентам расплава CMAS. Так, в случае с покрытием $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ [52], обладающим высокой устойчивостью к CMAS-коррозии, наиболее коррозионно-активным компонентом, очевидно, является кальций, который может образовывать с компонентами покрытия соединение $\text{Ca}_x\text{Hf}_{6-x}\text{Ta}_2\text{O}_{17-x}$ при температуре 1250 °С или CaTa_2O_6 – при 1300–1400 °С. В меньшей степени коррозионной активностью обладают соединения кремния, которые при температуре 1250 °С могут взаимодействовать с покрытием с образованием соединения HfSiO_4 . Продуктов взаимодействия покрытия с алюминием и магнием не обнаружено. В описанном случае немаловажным является то, что с ростом температуры меняется состав продуктов коррозии, что напрямую влияет на защитный механизм ТБП. Если при меньших температурах (1250 °С) низкая скорость коррозии обеспечивается увеличением вязкости расплава CMAS и низкой скоростью диффузии кальция через покрытие, то при более высоких температурах – низкой растворимостью продуктов коррозии в расплаве CMAS. Таким образом, механизм химического воздействия зависит как от состава ТБП, так и от температуры, в связи с чем требуется его уточнение в каждом конкретном случае.

Испытания на CMAS-коррозию

В статье [53] на CMAS-коррозию испытывали ТБП на основе керамики YSZ, нанесенное методом плазменного распыления на подложку из никелевого жаропрочного сплава. Толщина ТБП составляла 450 мкм. Подложка растворялась в соляной кислоте, так как она не выдерживает температур >1150 °С. Коррозионная среда (расплав

CMAS) имела следующий состав, в % (мольн.): $33\text{CaO}-9\text{MgO}-13\text{Al}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$. К этим четырем компонентам добавляли деионизованную воду, после чего производили мокрый помол в течение 20 ч до образования однородного порошка. Смесь сушили в сушильном шкафу в течение 12 ч при температуре 120 °С, после чего проводили сухой помол в течение 4 ч. Порошок помещали в платиновый тигель и нагревали в муфельной печи до температуры 1400 °С и выдерживали при данной температуре в течение 4 ч, после чего его остужали до комнатной температуры. Образовавшееся CMAS-стекло тщательно перемалывали в ступке, после чего полученный порошок просеивали через сито 500 меш (размер ячейки 0,03 мм). Перемолотый CMAS-порошок смешивали с этиловым спиртом, получая густую пасту, которую затем наносили на ТБП.

Выделены две партии образцов: экспериментальная и контрольная. На образцы экспериментальной партии кисточкой наносили слой CMAS-пасты с солевой нагрузкой 25 мг/см². Коррозионные испытания проводили в муфельной печи при температуре 1400 °С по аналогии с процессом, представленным в работе [54]. Скорость нагрева составляла 5 °С/мин, экспозиция: 0, 4, 8, 12 и 24 ч. Затем образцы остужали до комнатной температуры, а спустя 10 ч после эксперимента делали шлиф среза поверхности. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучали микроморфологию поверхности, а с помощью рентгеноспектрального микроанализа определяли элементное распределение в областях, подверженных коррозии.

В статье [55] применяли более простой метод приготовления расплава CMAS. Исследование проводили на ТБП на основе керамики YSZ, полученной методом EB-PVD и нанесенной на образцы из жаропрочного никелевого сплава с промежуточным подслоем из алюминия. Образцы CMAS готовили путем спрессовывания смеси оксидов в вышеприведенном мольном соотношении в таблетки диаметром 6 мм. Таким образом, оксиды не подвергали перемалыванию и сплавлению при приготовлении образцов CMAS. Полученные таблетки клали на поверхность образцов с ТБП, нагревали до 1250 °С со скоростью 6 °С /мин и выдерживали при этой температуре в течение 1 мин, 4 ч или 16 ч, после чего охлаждали с той же скоростью.

Приведенные примеры позволяют выделить основные закономерности при проведении коррозионных исследований. В большинстве случаев при испытаниях на CMAS-коррозию используют состав с мольным соотношением компонентов $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$, равным 33:9:13:45. Однако это не является общим правилом, и могут использоваться другие соотношения компонентов. Например, в работе [56] расплав CMAS имеет состав, в % (мольн.): $38\text{CaO}-5\text{MgO}-8\text{AlO}_{1,5}-49\text{SiO}_2$. Помимо этого, в качестве коррозионной среды может использоваться смесь CMAS с другими веществами [57]. Существенно могут различаться и способы изготовления – в частности, процесс приготовления может иметь один или несколько следующих этапов в разных сочетаниях: смешение (сухое или влажное), помол (сухой или влажный) в шаровой или планетарной мельнице, сушка, синтез CMAS-стекла при температуре от 1300 [52] до 1550 °С [57] с последующим измельчением до состояния порошка. На образцы наносят CMAS в виде порошка, пасты или таблетки из спрессованного порошка. Солевая нагрузка может варьироваться в широких пределах – от 10 [45] до 50 мг/см² [56]. Нижний температурный предел проведения коррозионных испытаний теоретически ограничен температурой плавления CMAS, хотя известны случаи, когда CMAS-коррозию наблюдали и при более низких температурах [58]. Чаще всего испытания проводят в интервале температур от 1250 до 1400 °С. Продолжительность испытаний ничем не регламентирована и может варьироваться от нескольких минут до 100 ч [52]. Приведенные данные свидетельствуют об отсутствии не только единой методики и подходов к проведению испытаний на CMAS-коррозию, но и их стандартизации.

Заключения

Процесс CMAS-коррозии представляет серьезную проблему для долгосрочной эксплуатации деталей с ТБП и является ограничивающим фактором при повышении рабочей температуры и тем самым – производительности ГТД. Исходя из состава расплава CMAS, можно сделать вывод, что индуцированный им вид коррозии наиболее актуален для двигателей, эксплуатируемых в районах пустынь и/или вулканической активности. Однако недавние наблюдения показали, что поражения, характерные для CMAS-коррозии, обнаруживаются и на морских ГТД. Очевидно, что для данных двигателей менее характерен контакт с основными источниками CMAS-коррозии, такими как песок, пепел, пыль. Более того, морские ГТД обычно эксплуатируются при температурах меньше температуры плавления CMAS. Связано это, по-видимому, с присутствием в коррозионной среде соединений натрия, серы и ванадия в виде NaCl , Na_2SO_4 и V_2O_5 . Эти соединения присутствуют также при высокотемпературной солевой коррозии, которая всесторонне изучена для жаропрочных сплавов. В случае с CMAS-коррозией они, помимо прочего, могут снижать температуру плавления и вязкость расплава CMAS, благодаря чему возникает синергетический эффект. Следует отметить, что для обоих видов коррозии необходимо наличие жидкой фазы в виде расплава, наблюдается и схожесть химического воздействия на материал [51, 58]. В результате в случае керамических материалов оба вида коррозии следует рассматривать как частные случаи более общего явления – высокотемпературной оксидной коррозии (ВТОК).

Для изучения ВТОК требуется проведение всесторонних и систематических исследований для разных типов ТБП в широком интервале температур. Для этого необходимо уточнение влияния на механизм коррозии соединений, которые при эксплуатации ГТД могут образовывать жидкую фазу и/или оксиды (CMAS, Na_2SO_4 , NaCl и др.), а также их сочетаний. Сдерживающим фактором является отсутствие стандартных методов проведения коррозионных испытаний. Все эти направления актуальны для существующих и тем более для перспективных керамических материалов, используемых в авиации и морской технике. В настоящее время происходит переоценка значимости ВТОК для сохранения эксплуатационных характеристик ГТД, о чем свидетельствует резкое увеличение работ по CMAS-коррозии в последние годы. В США вопросами ВТОК занимаются со времен войны в Персидском заливе, в последние годы данное направление активно развивается в КНР. В то же время по данной тематике практически полностью отсутствуют работы исследователей из России [59], что может негативно отразиться на развитии керамических материалов в нашей стране.

Список источников

1. Miller R.A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions // Journal of thermal spraying. 1997. Vol. 6. P. 35–43.
2. Zhang W.W., Li G.R., Zhang Q., Yang G.J. Epitaxial growth and cracking of highly tough 7YSZ splats by thermal spray technology // Journal of Advanced Ceramics. 2017. Vol. 6. P. 230–239.
3. Li G.R. Strain-induced stiffness-dependent structural changes and the associated failure mechanism in TBCs // Journal of Advanced Ceramics. 2017. Vol. 37. P. 3609–3621.
4. Wright P.K., Evans A.G. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings // Current opinion in solid state and material science. 1999. Vol. 4. P. 255–265.
5. Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W. et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings // Progress in material science. 2001. Vol. 5. P. 505–553.
6. Padture N.P. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications // Science. 2002. Vol. 6. P. 280–284.
7. Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems // Opinion in Solid State and Materials Science. 2004. Vol. 8. P. 77–91.

8. Schafrik R., Sprague R. Saga of gas turbine materials Part I // *Advanced Materials and Processes*. 2004. Vol. 5. P. 29–33.
9. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Металлы*. 2012. № 1. С. 5–13. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-17-24.
10. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 60–70.
11. Zhou Y.C., Liu Q.X., Yang L. Failure mechanisms and life predictions of thermal barrier coating // *Acta Mechanica Solida Sinica*. 2010. Vol. 31. P. 504–531.
12. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines // *Materials research society*. 2012. Vol. 37. P. 891–898.
13. Darolia R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects // *International Materials Reviews*. 2013. Vol. 58. P. 315–348.
14. Peng H., Wang L., Guo L. et al. Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012. Vol. 22. P. 461–464.
15. Meier S., Gupta D., Sheffler K. Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas turbine engines // *The Journal of The Minerals*. 1991. Vol. 43. P. 50–53.
16. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Теплозащитные покрытия с керамическим слоем пониженной теплопроводности на основе оксида циркония для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники*. М.: ВИАМ, 2015. С. 3.
17. Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Мараховский П.С., Столярова В.Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 6. С. 846–855. DOI: 10.31857/S0044457X20060070.
18. Лощинин Ю.В., Будиновский С.А., Размахов М.Г. Теплопроводность теплозащитных легированных оксидами РЗМ покрытий $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$, полученных магнетронным нанесением // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 42–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-42-49.
19. Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А. Влияние добавки Sc_2O_3 на температуру спекания и свойства оксидной керамики системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
20. Stiger M.J., Yanar N.M., Topping M.G. et al. Thermal Barrier Coatings for the 21st Century // *Zeitschrift fur Metallkunde*. 1999. Vol. 90. P. 1–37.
21. Jadhav A.D., Padture N.P., Jordan E.H. et al. Low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures // *Acta Materialia*. 2006. Vol. 6. P. 3343–3349.
22. Schulz U., Fritscher K., Peters M. EB-PVD Y_2O_3 - and $\text{CeO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized zirconia thermal barrier coatings – crystal habit and phase composition // *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 82. P. 259–269.
23. Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Воронов В.А. Нанесение керамических слоев теплозащитных покрытий на основе систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 3 (68). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 24.04.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-108-119.
24. Sampath S., Schulz U., Jarligo M.O., Kuroda S. Processing science of advanced thermal-barrier systems // *MRS Bulletin*. 2012. Vol. 37. P. 903–910.
25. Lugscheider E., Bobzin K., Bärwulf S., Etzkorn A. Mechanical properties of EB-PVD-thermal barrier coatings by nanoindentation // *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 138. P. 9–13.
26. Drexler J.M., Chen C.H., Gledhill A.D. et al. Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca–Mg–Al-silicate glass // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 206. P. 3911–3916.
27. Wu J., Guo H., Gao Y., Gong S. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 1881–1888.

28. Niranatlumpong P., Ponton C.B., Evans H.E. The Failure of Protective Oxides on Plasma-Sprayed NiCrAlY Overlay Coatings // *Oxidation of Metals*. 2000. Vol. 53. P. 241–258.
29. Koomparking T., Damrongrat S., Niranatlumpong P. Al-rich precipitation in CoNiCrAlY bond-coat at high temperature // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2005. Vol. 14. P. 264–267.
30. Mumm D.R., Evans A.G., Spitsberg I.T. Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system // *Acta Materialia*. 2001. Vol. 49. P. 2329–2340.
31. Chen W.R. The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating // *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 1074–1079.
32. Karlsson A.M., Hutchinson J.W., Evans A.G. The displacement of the thermally grown oxide in thermal barrier systems upon temperature cycling // *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 351. P. 244–257.
33. Wiesner V.L., Bansal N.P. Mechanical and thermal properties of calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) glass // *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. Vol. 35. P. 2907–2914.
34. Kramer S., Faulhaber S., Chambers M. et al. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 490. P. 26–35.
35. Kim J., Dunn M., Baran A. et al. Deposition of volcanic materials in the hot sections of two gas turbine engines // *The Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 1993. Vol. 115. P. 641–651.
36. Borom M., Johnson C., Peluso L. Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings // *Surface and Coatings Technology*. 1996. Vol. 86. P. 116–126.
37. Stott F., Wet D., Taylor R. The effects of molten silicate deposits in the stability of the thermal barrier coatings for turbine applications at very high temperatures // 3rd International SAMPE Metal Conference. 1992. Vol. 3. P. M92–M101.
38. Strangman T., Raybould D., Jamell A., Baker W. Damage mechanisms, life prediction and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202. P. 658–664.
39. Mackenzie J., Canil D. Volatile heavy metal mobility in silicate liquids: implications for volcanic degassing and eruption prediction // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. Vol. 269. P. 488–496.
40. Leyen P., Schulz U., Pint B., Wright I. Influence of EB-PVD TBC microstructure on thermal barrier coating system performance under cyclic oxidation conditions // *Surface and Coatings Technology*. 1999. Vol. 6. P. 280–284.
41. Kramer S., Yang J., Levi C. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with CMAS deposits // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. P. 3167–3175.
42. Grant K., Kramer S., Lofvander J., Levi C. CMAS degradation of environmental barrier coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 202. P. 653–657.
43. Kramer S., Yang J., Levi C. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts // *Journal of the American ceramics society*. 2008. Vol. 91. P. 576–583.
44. Mercer C., Faulhaber S., Evans A., Darolia R. A delamination mechanism for the thermal barrier coatings subject to CMAS infiltration // *Acta Materialia*. 2005. Vol. 53. P. 1029–1039.
45. Guo L., Li G., Gan L. Effects of surface roughness on CMAS corrosion behavior for thermal barrier coating applications // *Journal of Advanced Ceramics Society*. 2020. Vol. 10. P. 472–481.
46. Watanabe M., Mercer C., Levi C.G., Evans A.G. On a Ferroelastic Mechanism Governing The Toughness of Metastable Tetragonal-Prime Ytria-Stabilized Zirconia // *Acta Materialis*. 2004. Vol. 52. P. 1479–1487.
47. Zhao L.G., Lu T.J., Fleck N.A. Crack channeling and spalling in a plate due to thermal shock loading // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2000. Vol. 48. P. 867–897.
48. Suo Z., Hutchinson J.W. Steady-state cracking in brittle. substrates beneath adherent films // *International Journal of Solids and Structures*. 1989. Vol. 25. P. 1337–1487.

49. Drory M.D., Thouless M.D., Evans A.G. On the decohesion of residually stressed thin films // *Acta Metallurgica*. 1988. Vol. 36. P. 2019–2028.
50. Chen X., Wang R., Yao N. et al. Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations // *Materials Science and Engineering*. 2002. Vol. 352. No. 1–2. P. 221–231.
51. Заварзин С.В., Оглодков М.С., Чесноков Д.В., Козлов И.А. Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2022. № 3 (109). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134.
52. Liu S., Liu Q., Hu X. et al. CMAS corrosion resistance behavior and mechanism of $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ ceramic as potential material for thermal barrier coatings // *Coatings*, 2023. Vol. 13. Article 404.
53. Li D., Jiang P., Gao R. et al. Experimental and numerical investigation on the thermal and mechanical behaviours of thermal barrier coatings exposed to CMAS corrosion // *Journal of Advanced Ceramics*. 2021. Vol. 10. P. 551–564.
54. DeWet D.J., Taylor R., Stott F.H. Corrosion mechanisms of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ thermal barrier coatings in the presence of molten middle-east sand // *Journal de physique. IV, Colloque*. 1993. Vol. 3. P. 655–663.
55. Zhao H., Levi C.G., Haydn N.G.W. Molten silicate interactions with thermal barrier coatings // *Surface and coatings Technology*. 2014. Vol. 251. P. 74–86.
56. Zhang Q., Zhang X., Ma Zh. et al. Water vapor and CMAS corrosion tests of $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Si}$ thermal and environmental barrier coating // *Heliyon*. 2022. Vol. 8. Art. e10262. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10262.
57. Guo L., Xin H., Hu Ch. Comparison of NaVO_3 +CMAS mixture and CMAS corrosion to thermal barrier coatings // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 177. Art. 108968. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108968.
58. Shifler D.A., Choi S.R. CMAS effects on ship gas-turbine components/materials // *Proceedings of ASME Turbo Expo: Turbomachinery Technical Conference and Exposition*, 2018. Art. GT2018-75865. DOI: 10.1115/GT2018-75865.
59. Будиновский С.А., Стехов П.А., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. Основные механизмы разрушения керамического слоя теплозащитных покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 2 (74). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.04.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-105-112.

References

1. Miller R.A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. *Journal of thermal spraying*, 1997, vol. 6, pp. 35–43.
2. Zhang W.W., Li G.R., Zhang Q., Yang G.J. Epitaxial growth and cracking of highly tough 7YSZ splats by thermal spray technology. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, vol. 6, pp. 230–239.
3. Li G.R. Strain-induced stiffness-dependent structural changes and the associated failure mechanism in TBCs. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, vol. 37, pp. 3609–3621.
4. Wright P.K., Evans A.G. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. *Current opinion in solid state and material science*, 1999, vol. 4, pp. 255–265.
5. Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W. et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in material science*, 2001, vol. 5, pp. 505–553.
6. Padture N.P. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science*, 2002, vol. 6, pp. 280–284.
7. Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, vol. 8, pp. 77–91.
8. Schafrik R., Sprague R. Saga of gas turbine materials Part I. *Advanced Materials and Processes*, 2004, vol. 5, pp. 29–33.
9. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat-shielding coatings for high-pressure turbine blades of promising gas turbine engines. *Metally*, 2012, no. 1, pp. 5–13. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-17-24.

10. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat resisting and heat-protective coverings for turbine blades of high pressure of perspective GTE. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 60–70.
11. Zhou Y.C., Liu Q.X., Yang L. Failure mechanisms and life predictions of thermal barrier coating. *Acta Mechanica Sinica*, 2010, vol. 31, pp. 504–531.
12. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *Materials research society*, 2012, vol. 37, pp. 891–898.
13. Darolia R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews*, 2013, vol. 58, pp. 315–348.
14. Peng H., Wang L., Guo L. et al. Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, vol. 22, pp. 461–464.
15. Meier S., Gupta D., Sheffler K. Ceramic thermal barrier coatings for commercial gas turbine engines. *The Journal of the Minerals*, 1991, vol. 43, pp. 50–53.
16. Kablov E.N., Muboyadzhyan S.A. Heat-shielding coatings with a ceramic layer of low thermal conductivity based on zirconium oxide for high-pressure turbine blades of promising gas turbine engines. *Modern achievements in the field of creating promising non-metallic composite materials and coatings for aviation and space technology*. Moscow: VIAM, 2015, p. 3.
17. Kablov E.N., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovsky P.S., Stolyarova V.L. Study of the physicochemical properties of ceramics based on the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ system for the development of advanced heat-shielding coatings. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2020, vol. 65, no. 6, pp. 846–855. DOI: 10.31857/S0044457X20060070.
18. Loshchinin Yu.V., Budinovskiy S.A., Razmakhov M.G. Heat conductivity of heat-protective coatings $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ alloyed by REM oxides obtained by magnetron application. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 42–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-42-49.
19. Sokolov A.V., Deynaga G.I., Kuzmina N.A. Influence of Sc_2O_3 additive on sintering temperature and properties of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ system oxide ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
20. Stiger M.J., Yanar N.M., Topping M.G. et al. Thermal Barrier Coatings for the 21st Century. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1999, vol. 90, pp. 1–37.
21. Jadhav A.D., Padture N.P., Jordan E.H. et al. Low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures. *Acta Materialia*, 2006, vol. 6, pp. 3343–3349.
22. Schulz U., Fritscher K., Peters M. EB-PVD Y_2O_3 - and $\text{CeO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized zirconia thermal barrier coatings – crystal habit and phase composition. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 82, pp. 259–269.
23. Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Voronov V.A. Deposition of ceramic layers of heat protection coatings based on the system $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 24, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-129-142.
24. Sampath S., Schulz U., Jarligo M.O., Kuroda S. Processing science of advanced thermal-barrier systems. *MRS Bulletin*, 2012, vol. 37, pp. 903–910.
25. Lugscheider E., Bobzin K., Bärowulf S., Etzkorn A. Mechanical properties of EB-PVD-thermal barrier coatings by nanoindentation. *Surface and Coatings Technology*, 2001, vol. 138, pp. 9–13.
26. Drexler J.M., Chen C.H., Gledhill A.D. et al. Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca–Mg–Al-silicate glass. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 206, pp. 3911–3916.
27. Wu J., Guo H., Gao Y., Gong S. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, vol. 31, pp. 1881–1888.
28. Niranatumpom P., Ponton C.B., Evans H.E. The Failure of Protective Oxides on Plasma-Sprayed NiCrAlY Overlay Coatings. *Oxidation of Metals*, 2000, vol. 53, pp. 241–258.
29. Koomparkping T., Damrongrat S., Niranatumpom P. Al-rich precipitation in CoNiCrAlY bond-coat at high temperature. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, vol. 14, pp. 264–267.
30. Mumm D.R., Evans A.G., Spitsberg I.T. Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system. *Acta Materialia*, 2001, vol. 49, pp. 2329–2340.

31. Chen W.R. The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 1074–1079.
32. Karlsson A.M., Hutchinson J.W., Evans A.G. The displacement of the thermally grown oxide in thermal barrier systems upon temperature cycling. *Materials Science and Engineering*, 2003, vol. 351, pp. 244–257.
33. Wiesner V.L., Bansal N.P. Mechanical and thermal properties of calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 35, pp. 2907–2914.
34. Kramer S., Faulhaber S., Chambers M. et al. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, vol. 490, pp. 26–35.
35. Kim J., Dunn M., Baran A. et al. Deposition of volcanic materials in the hot sections of two gas turbine engines. *The Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1993, vol. 155, pp. 641–651.
36. Borom M., Johnson C., Peluso L. Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 86, pp. 116–126.
37. Stott F., Wet D., Taylor R. The effects of molten silicate deposits in the stability of the thermal barrier coatings for turbine applications at very high temperatures. *3rd International SAMPE Metal Conference*, 1992, vol. 3, pp. M92–M101.
38. Strangman T., Raybould D., Jamell A., Baker W. Damage mechanisms, life prediction and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 202, pp. 658–664.
39. Mackenzie J., Canil D. Volatile heavy metal mobility in silicate liquids: implications for volcanic degassing and eruption prediction. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, vol. 269, pp. 488–496.
40. Leyen P., Schulz U., Pint B., Wright I. Influence of EB-PVD TBC microstructure on thermal barrier coating system performance under cyclic oxidation conditions. *Surface and Coatings Technology*, 1999, vol. 6, pp. 280–284.
41. Kramer S., Yang J., Levi C. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with CMAS deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, vol. 89, pp. 3167–3175.
42. Grant K., Kramer S., Lofvander J., Levi C. CMAS degradation of environmental barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2007, vol. 202, pp. 653–657.
43. Kramer S., Yang J., Levi C. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts. *Journal of the American ceramics society*, 2008, vol. 91, pp. 576–583.
44. Mercer C., Faulhaber S., Evans A., Darolia R. A delamination mechanism for the thermal barrier coatings subject to CMAS infiltration. *Acta Materialia*, 2005, vol. 53, pp. 1029–1039.
45. Guo L., Li G., Gan L. Effects of surface roughness on CMAS corrosion behavior for thermal barrier coating applications. *Journal of Advanced Ceramics Society*, 2020, vol. 10, pp. 472–481.
46. Watanabe M., Mercer C., Levi C.G., Evans A.G. On a Ferroelastic Mechanism Governing The Toughness of Metastable Tetragonal-Prime Yttria-Stabilized Zirconia. *Acta Materialis*, 2004, vol. 52, pp. 1479–1487.
47. Zhao L.G., Lu T.J., Fleck N.A. Crack channeling and spalling in a plate due to thermal shock loading. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2000, vol. 48, pp. 867–897.
48. Suo Z., Hutchinson J.W. Steady-state cracking in brittle. substrates beneath adherent films. *International Journal of Solids and Structures*, 1989, vol. 25, pp. 1337–1487.
49. Drory M.D., Thouless M.D., Evans A.G. On the decohesion of residually stressed thin films. *Acta Metallurgica*, 1988, vol. 36, pp. 2019–2028.
50. Chen X., Wang R., Yao N. et al. Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations // *Materials Science and Engineering*. 2002, vol. 352, no. 1–2, pp. 221–231.
51. Zavarzin S.V., Oglodkov M.S., Chesnokov D.V., Kozlov I.A. Hot corrosion and protection of materials of gas turbine engines (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (109), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 24, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134.

52. Liu S., Liu Q., Hu X. et al. CMAS corrosion resistance behavior and mechanism of $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ ceramic as potential material for thermal barrier coatings. *Coatings*, 2023, vol. 13, art. 404.
53. Li D., Jiang P., Gao R. et al. Experimental and numerical investigation on the thermal and mechanical behaviours of thermal barrier coatings exposed to CMAS corrosion. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, vol. 10, pp. 551–564.
54. DeWet D.J., Taylor R., Stott F.H. Corrosion mechanisms of $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ thermal barrier coatings in the presence of molten middle-east sand. *Journal de physique. IV, Colloque*, 1993, vol. 3, pp. 655–663.
55. Zhao H., Levi C.G., Haydn N.G.W. Molten silicate interactions with thermal barrier coatings. *Surface and coatings Technology*, 2014, vol. 251, pp. 74–86.
56. Zhang Q., Zhang X., Ma Zh. et al. Water vapor and CMAS corrosion tests of $\text{Y}_2\text{SiO}_5/\text{Si}$ thermal and environmental barrier coating. *Heliyon*, 2022, vol. 8, art. e10262. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10262.
57. Guo L., Xin H., Hu Ch. Comparison of NaVO_3 +CMAS mixture and CMAS corrosion to thermal barrier coatings. *Corrosion Science*, 2020, vol. 177, art. 108968. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108968.
58. Shifler D.A., Choi S.R. CMAS effects on ship gas-turbine components/materials. *Proceedings of ASME Turbo Expo: Turbomachinery Technical Conference and Exposition*, 2018, art. GT2018-75865. DOI: 10.1115/GT2018-75865.
59. Budinovskiy S.A., Stekhov P.A., Doronin O.N., Artemenko N.I. Main mechanisms of destruction of the ceramic layer of thermal barrier coatings (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 2 (74), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 24, 2023). DOI: 10.18577 / 2307-6046-2019-0-2-105-112.

Информация об авторах

Толмачев Ян Вячеславович, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Заварзин Семен Витальевич, ведущий инженер, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лощинина Анна Олеговна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Князев Андрей Вадимович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Yan V. Tolmachev, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Semyon V. Zavarzin, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anna O. Loshchinina, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 12.05.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.05.2023.

The article was submitted 12.05.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.05.2023.

Научная статья

УДК 66.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-84-92

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МОЛНИЕЗАЩИТЫ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

С.И. Мишкин¹, О.Н. Клименко¹, А.Г. Гуняева¹

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

Аннотация. В связи с увеличением применения ПКМ в конструкциях авиационной техники возникла необходимость в использовании молниезащиты. В статье представлены требования к молниезащите, применяемой в самолетах. Рассмотрены различные способы увеличения электропроводимости ПКМ, в том числе за счет внедрения металлической сетки или фольги, их преимущества и недостатки. Указаны основные разработчики и производители материалов для молниезащиты. Приведен обзор работ НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, направленных на разработку молниезащиты для авиации.

Ключевые слова: молниезащита, полимерные композиционные материалы (ПКМ), углепластик, медная сетка, углеродный наполнитель, углеродные наночастицы, металлическая фольга

Для цитирования: Мишкин С.И., Клименко О.Н., Гуняева А.Г. Материалы для молниезащиты авиационной техники // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-84-92.

Scientific article

MATERIALS FOR THE LIGHTNINGS PROTECTION OF AVIATION ENGINEERING

S.I. Mishkin¹, O.N. Klimenko¹, A.G. Gunyaeva¹

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

Abstract. Due to the increase in application of PCM in designs of aviation engineering there is use question protection against lightnings. In article requirements to protection against lightnings, applied in airplanes are provided. Different ways of increase in conductivity of PCM, including at the expense of implementation of metal grid or foil, their advantage and shortcomings are considered. The main developers and producers of materials for protection against lightnings are specified. The overview of works of Research Center «Kurchatovsky institute» – VIAM directed on development protection against lightnings for aircraft is provided.

Keywords: protection against lightnings, polymeric composite materials (PKM), CFRP, copper grid, carbon filler, carbon nanoparticles, metal foil

For citation: Mishkin S.I., Klimenko O.N., Gunyaeva A.G. Materials for the lightnings protection of aviation engineering . Trudy VIAM, 2023, no. 7 (125), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-84-92.

Введение

С каждым годом в мире увеличивается производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) благодаря все большему их использованию в различных деталях самолетов, авиационных двигателей, спортивного инвентаря, автомобилях и других изделиях [1–3]. Широкое применение получили углепластики в специальных отраслях промышленности, что связано с их уникальными характеристиками. В первую очередь это небольшая плотность и высокие прочностные характеристики, что позволяет им конкурировать с традиционными металлами. Высокий модуль упругости делает углепластик незаменимым материалом во многих конструкциях. Преимущество углепластиков также является их стойкость к климатическим воздействиям, агрессивным средам, вибрационным нагрузкам и истиранию в температурных условиях как Арктики, так и тропического климата [3–5].

Современные самолеты все больше оснащают электронными системами навигации и жизнеобеспечения, которые являются неотъемлемой частью безопасности полетов. В свою очередь планер самолета и другие его конструкционные детали все чаще изготавливают из ПКМ. Это приводит к повышению требований по безопасности полетов в сложных метеоусловиях, а именно – по защите конструкций самолета и электроники, находящейся под панелями обшивки, от воздействия разрядов молний [6].

В середине прошлого века металлы (в основном алюминиевые сплавы) являлись самыми распространенными материалами для изготовления внешнего контура планера самолета. Поскольку данные сплавы – хорошие проводники электрического разряда, то вопрос защиты самолета от попадания молний так остро не стоял. На металлических деталях планера самолета в местах попадания молнии образуются локальные зоны плавления или сублимации из-за мгновенного подъема температуры до нескольких сотен градусов за счет энергии разряда тока и саморазогрева материала. В результате образуются незначительные повреждения в виде отверстий или углублений на поверхности металла. Конструкторы тогда закладывали в расчеты коэффициент запаса прочности и увеличивали толщину обшивки деталей, которые чаще всего подвергались воздействию молний [3, 4].

Современные авиаконструкторы должны учитывать, что конструкции из ПКМ необходимо защищать от поверхностного статического электричества и возможного попадания разряда молнии в летательный аппарат. Низкая электропроводимость ПКМ не позволяет надежно проводить токи молнии и защищать элементы, находящиеся внутри летательного аппарата под обшивкой. Во время полета возникновение отверстий, расщепление и расслоение армирующего наполнителя, выгорание связующего могут привести к серьезным последствиям под действием набегающего потока воздуха [3, 5].

Разрушение конструкций из ПКМ обусловлено термическим процессом, который сопровождается взрывом материала под действием продуктов разложения полимерного связующего. Если конструкция изготовлена из стеклопластика или органопластика, то она с большой долей вероятности будет полностью разрушена электротермическим и электродинамическим воздействием молнии [6].

Молнии попадают в самолеты довольно часто (рис. 1) – в среднем один раз за 3000 ч полета. Самолеты могут подвергаться воздействию молниевых разрядов не только в полете, но и на земле. Наиболее опасным для летательного аппарата является попадание молнии при взлете или посадке, так как в данном случае самолет станет проводником электричества между тучей и землей. По статистике молнии чаще попадают в самолеты с двигателями, расположенными сзади, но и самолетам с двигателями на пилонах крыла не избежать попадания молнии [7].



Рис. 1. Результаты ударов молнией в конструкции самолета [7]

Статистика показывает, что чаще всего удары молнии приходятся на носовой обтекатель самолета. Он защищает радиолокационные станции, которые находятся под ним, от воздействия факторов окружающей среды в процессе полета, а также придает самолету аэродинамические свойства. Материалы для носового обтекателя должны обладать не только высокой механической прочностью, но и низкой относительной диэлектрической проницаемостью, чтобы не изменять характеристики электромагнитных волн, проходящих через них. Однако увеличение прочности чаще всего приводит к повышению относительной диэлектрической проницаемости [7].

Стеклопластик – полимерный композиционный материал (ПКМ), который в большей степени подходит для применения в обтекателях самолетов, однако он является диэлектриком. При попадании молнии носовой обтекатель может разрушиться, что приведет к потере аэродинамических свойств самолета и катастрофическим последствиям. Но даже если обтекатель выдержал удар молнии и не разрушился, то в большинстве случаев будут выведены из строя системы навигации и радиолокации, которые находятся под ним, что дезориентирует самолет в пространстве. Очень важно исследовать влияние молниевых разрядов на конструкции самолета и предупреждать возможные последствия таких воздействий [8].

Углепластики за счет использования в их составе электропроводящих углеродных наполнителей и полимерного связующего, не проводящего ток, находятся в промежуточном положении между диэлектриками, такими как стеклопластики и органические пластики, и алюминиевыми сплавами. У углепластиков электропроводимость в тысячи раз меньше, чем у металлов, поэтому для защиты углепластиковых конструкций самолета от молниевых разрядов также требуются специальные материалы и покрытия [8].

Материалы для молниезащиты конструкций из ПКМ в авиационной технике и требования к ним

Поскольку ПКМ плохо проводят электрический ток либо являются диэлектриками, то защита конструкций самолета, изготовленных из ПКМ, является важнейшей задачей для обеспечения безопасности полетов.

Принцип обеспечения защиты ПКМ от молниевых разрядов заключается в придании им электро- и теплопроводящих свойств, близких к характеристикам металлов. Существует множество способов достижения данной цели, которые основаны на нанесении на поверхность металлических молниезащитных покрытий (МЗП). В зависимости от конструкции самолета и вероятности попадания молнии авиаконструктор принимает решение о применении того или иного МЗП.

При разработке МЗП необходимо обеспечить надежность защиты с учетом экономических и эксплуатационных требований, а именно:

- сохранение целостности конструкции самолета с покрытием после попадания молнии;
- отсутствие увеличения массы конструкции при нанесении покрытия;
- низкая стоимость, технологичность и доступность компонентов покрытия;
- сохранение маневренности и скоростных режимов самолета при нанесении покрытия;
- исключение дополнительных затрат горючего на преодоление увеличения массы конструкции за счет нанесенного покрытия;
- отсутствие коррозионных процессов на границе «конструктивная часть изделия–МЗП»;
- ремонтпригодность конструкций с покрытием [7–9].

Один из способов придания молниезащитных свойств композиту – добавление (вплетение) в структуру металлических проволок. Диаметр проволоки обычно находится в диапазоне от 25 до 250 мкм. В качестве материала проволоки чаще всего используют медь, которая не образует с углеродным волокном контактную пару. Иногда используют луженую оловом медь для лучшей защиты металла от коррозии и контакта в местах пересечения проволоки для равномерного рассеивания электрического разряда. Алюминий по сравнению с медью имеет меньшую плотность и стоимость, но проблема применения алюминиевых проволочек заключается в контакте с углеволокном, в результате которого с течением времени алюминиевые проволочки разрушаются. Поскольку проволока переплетена внутри углепластика, то возможно повреждение ниже наружной поверхности конструкции из ПКМ [10].

Такая технология защиты от молний позволяет избежать значительного увеличения массы самолета, а следовательно, исключить дополнительные затраты горючего и сохранить его маневренность, так как препрег углепластика с металлической проволокой входит в конструктивно-силовую схему изделия и формируется в едином технологическом цикле [10, 11].

Существует технология нанесения покрытия из алюминия, меди и никеля на поверхность стеклянных и углеродных волокон. В молниезащитном покрытии отдельные волокна могут воспринимать значительное количество электрического тока благодаря термической связи между металлом и волокном. Например, стеклянное волокно за счет хорошего теплоотвода позволяет металлическому покрытию выдерживать значения силы тока в 2 раза больше, чем обычно может восприниматься таким же объемом чистого алюминия. В области попадания молнии некоторое количество алюминия будет испаряться по типу взрыва, а поврежденная площадь будет зависеть от интенсивности тока и количества алюминия на препреге. Конструкции самолета, в том числе из ПКМ, покрывают грунтовками и эмалями, которые будут сдерживать выделяющиеся при попадании молнии газы от взрыва, что приводит к дополнительному воздействию на композит, причем дополнительное количество повреждений будет связано с массой покрывающего материала. Такой метод молниезащиты работоспособен только для массивных защитных конструкций [11].

Для молниезащиты авиационных конструкций, в том числе мотогондол современных двигателей, может применяться приведенная на рис. 2 система материалов. Для уменьшения массы конструкции целесообразно применять выравнивающее покрытие типа SynSkin, состоящее из связующего с интегрированной в него металлической сеткой (рис. 3) или фольгой. При традиционной технологии изготовления МЗП требуется на стеклопластиковую подложку (для защиты металла от коррозии с углепластиком) нанести слой клея с дальнейшим выкладыванием металлической сетки или фольги. Далее требуется

выравнивание поверхности изделия с помощью клея, грунтовки и эмали. Покрытие типа SynSkin может заменить сразу пять слоев в данной системе, что облегчит конструкцию и уменьшит трудоемкость нанесения МЗП [11, 12].

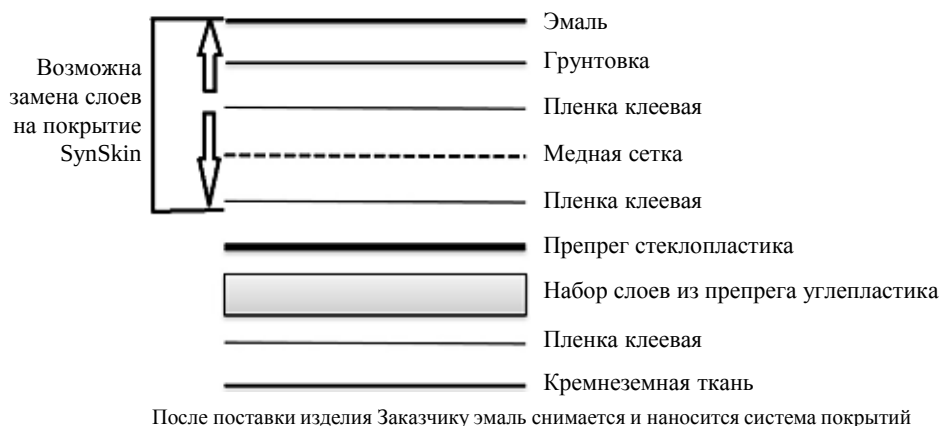


Рис. 2. Система материалов для изготовления авиационных конструкций

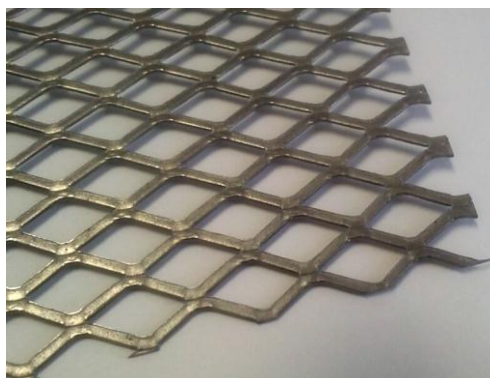


Рис. 3. Металлическая молниезащитная сетка [12]

Эксперименты показывают, что применение металлических МЗП существенно снижает размер поражения конструкций из углепластиков. Разрушение заключается в сублимации металлического покрытия на площади нескольких сантиметров и эрозии связующего в двух-трех верхних слоях углепластиковой конструкции.

Существуют также разработки МЗП без применения металлов в качестве проводников электрического тока для уменьшения массы конструкций из ПКМ. Для придания электропроводящих и теплопроводных свойств ПКМ используют углеродные проводящие частицы (сажа, графит, технический углерод) и различные наномодификаторы, которые добавляют в полимерные связующие. Но практика показывает, что такие МЗП хуже выдерживают попадание разряда молнии и практически не применяются в авиации [11].

Разработчики и производители материалов для молниезащиты

Работы по исследованию и разработке молниезащитных систем за рубежом были начаты в 1980-х годах практически всеми ведущими странами мира. В США работы в данной области проводят такие фирмы, как Boeing, LCI Logic, General Electric, Lord Corporation, Goodrich Corporation; в Германии – EADS; в Великобритании – Chelton Electrostatics; в Японии – Mitsubishi Electric, Poliplastics; в Испании – Const Aeronauticas, Airbus; во Франции – Aerospatiale societe Nationale Industriel; в Сингапуре – Agency science tech&res [11].

Основным разработчиком в области составов МЗП является фирма Boeing, где в основном применяют молниезащитные системы на основе приклеенной фольги или напыленных металлов (алюминий, медь, никель), медных или алюминиевых шин и секток. Наиболее перспективные разработки фирмы Boeing в области создания молниезащитных систем – это алюминиевая или медная проволока и покрытые алюминием или никелем углеродные волокна [11, 12].

Наиболее распространенный способ защиты углепластиковых конструкций за рубежом – это медные фольги фирмы Dexmet. Ее аналоги – медные прокатанные просечно-вытяжные фольги – начали производить и в России.

В отечественной промышленности работы по созданию авиационных молниезащитных систем были начаты в конце 1980-х – начале 1990-х годов. Основные разработки ведут ОАО «МВЗ им. М.Л. Миля», ФГОУ ВПО НИУ «МЭИ», КБ «Салют» – филиал ГКНПЦ им. М.В. Хруничева и НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Отечественные разработки в основном ведутся в том же направлении, что и за рубежом – применение металлических элементов в молниезащитных системах. Недостатками таких разработок являются увеличение массы конструкции, проблемы коррозии металлов, а также трудоемкость процесса изготовления [11, 12].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ долгие годы занимаются разработкой молниезащитных материалов. Результаты исследований по модификации связующего фуллереном C_{60} и астраленом, обладающих высокой проводящей способностью, показали возможность получить в полимерной матрице цепочечную проводимость. Этот фактор позволяет увеличить трансверсальную проводимость, обеспечить многовекторность рассеяния электрического тока в двух и более слоях углеродного наполнителя МЗП, что значительно повышает надежность защиты внешнего контура углепластиковой конструкции от воздействия смещающихся разрядов молнии [13].

В мировой практике применение наномодификаторов в составе МЗП для повышения электропроводимости ПКМ предложено в ряде компаний (LCI Logic, Bocherens Eric, Chelton Electrostatics, Poliplastics, Agency science tech&res), но не реализовано из-за высокой стоимости и низкой технологичности ремонта [11].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ также разработана металлоуглеродная ткань марки ВТкУ-2.280М с поверхностной плотностью 280 г/м^2 (рис. 4), в которой переплетены углеродные волокна типа Т-300 3К и медная луженая проволока диаметром 0,10–0,15 мм, что позволяет избегать коррозии при контакте с углеродным волокном. Препрег на ее основе может применяться как МЗП, которое входит в состав конструкции и воспринимает силовые нагрузки. Ткань ВТкУ-2.280М можно также использовать для вакуумной инфузии обшивок деталей и агрегатов из ПКМ, выходящих на внешний контур планера самолета [14].

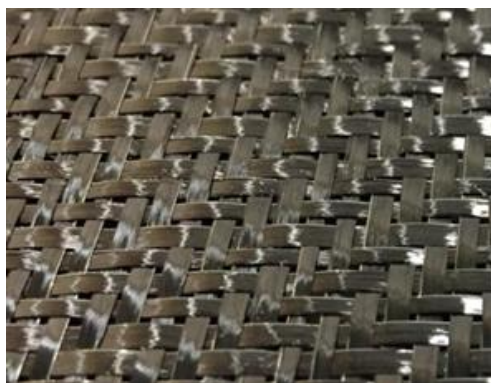


Рис. 4. Ткань марки ВТкУ-2.280М, разработанная в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [11]

Выравнивающие композитные пленки типа SynSkin (в частности, марки LOCTITE EA 9837.1 AERO производства фирмы Loctite Aerospace), которые содержат легкие молниезащитные сетки или фольгу, можно использовать в составе композиционных материалов в качестве выравнивающего поверхностного слоя. Эти продукты обеспечивают намного более простую обработку и укладку, улучшенное качество поверхности отвержденной композитной детали [15].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Заключения

В связи с широким применением ПКМ в самолетостроении возникла проблема, связанная с защитой таких конструкций от попадания молнии. Обзор представленных в настоящее время технологий изготовления МЗП показал, что для молниезащиты ПКМ наибольшее применение получило использование на поверхности планера самолета металлических фольг и сеток. Это приводит к увеличению массы конструкции на 300–400 г на каждый 1 м² поверхности ПКМ, что несколько ухудшает эффект снижения массы самолета от применения ПКМ. Остается также проблема возможности образования коррозии в контактной паре «углепластик–металл» [11].

В настоящее время активно проводятся научные исследования в области молниезащиты авиационной техники в различных университетах, институтах и компаниях, главным образом в США, Европе, России и Японии, которые направлены на создание МЗП из термостойких ПКМ на основе модифицированных наночастицами электропроводящих связующих [11, 12].

Список источников

1. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. № 5–6. С. 40–44.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
5. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2013. Ч. 1. 118 с.
7. 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: 16.02.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
8. Гуляев И.Н., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е., Федотов М.Ю., Сорокин К.В. Молниезащита и встроенный контроль для конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2013. № 4. Ст. 10. URL: <http://www.viam-woks.ru> (дата обращения: 12.03.2023).

9. 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.
10. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Кривонос В.В. и др. Повышение трансверсальной проводимости конструкционных углепластиков, модифицированных фуллероидными наночастицами // *Нанокompозиты: исследование, производство, применение*. М.: ТорусПресс, 2004. С. 20–23.
11. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Начинкина Г.В., Гуняева А.Г., Куприенко В.М. Молниезащитные покрытия для конструкционных углепластиков, содержащие наночастицы // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. № 3. С. 24–35.
12. Гуняева А.Г., Чурсова Л.В., Федотов М.Ю., Черфас Л.В. Исследование влияния молниевых разрядов на углепластик с наномодифицированным молниезащитным покрытием и системой встроенного контроля на основе волоконных брэгговских решеток // *Вопросы материаловедения*. 2016. № 1 (85). С. 80–91.
13. Белинис П.Г., Донецкий К.И., Лукьяненко Ю.В., Рогожников В.Н., Майер Ю., Быстрикова Д.В. Объемно-армирующие цельнотканые преформы для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
14. Имамединов Э.Ш., Валуева М.И. Композиционные материалы для поршневых двигателей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 19–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-19-28.
15. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 20.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.

References

1. Kablov E.N. Marketing of materials science, aircraft building and industry: present and future. *Direktor po marketingu i sbytu*, 2017, no. 5–6, pp. 40–44.
2. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. 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.
4. 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.
5. Grashchenkov D.V. Strategy of development of non-metallic materials, metal composite materials and heat-shielding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. *Polymer composite materials*: textbook. Tomsk: Publ. House of Tomsk Polytech. Univ., 2013, part 1, 118 p.
7. 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: February 16, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
8. Gulyaev I.N., Gunyaeva A.G., Raskutin A.E., Fedotov M.Yu., Sorokin K.V. Lightning protection and the built-in control for designs from PCM. *Trudy VIAM*, 2013, no. 4, paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 13, 2023).
9. 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.

10. Kablov E.N., Gunyaev G.M., Krivonos V.V. et al. Increasing the transversal conductivity of structural carbon fiber reinforced plastics modified with fulleroid nanopa. *Nanokompozity: issledovaniye, proizvodstvo, primeneniye*. Moscow: TorusPress, 2004, pp. 20–23.
11. Gunyaev G.M., Chursova L.V., Raskutin A.E., Nachinkina G.V., Gunyaeva A.G., Kuprienko V.M. Lightning protective coatings for structural carbon plastics containing nanoparticles. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2012, no. 3, pp. 24–35.
12. Gunyaeva A.G., Chursova L.V., Fedotov M.Yu., Cherfas L.V. Investigation of the effect of a lightning discharge on carbon plastic with a nanomodified lightning protection coating and a built-in control system based on fiber Bragg gratings. *Voprosy materialovedeniya*, 2016, no. 1 (85), pp. 80–91.
13. Belinis P.G., Donetskii K.I., Lukyanenko Yu.V., Rogozhnikov V.N., Mayer Yu., Bystrikova D.V. Volume reinforcing solid-woven preforms for manufacturing of polymer composite materials (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
14. Imametdinov E.S., Valueva M.I. Composites for piston engines (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 19–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-19-28.
15. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 20, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.

Информация об авторах

Мишкин Сергей Игоревич, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Клименко Оксана Николаевна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Гуняева Анна Георгиевна, заместитель начальника лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Sergey I. Mishkin, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Oksana N. Klimenko, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anna G. Gunyaeva, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.05.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.05.2023.

The article was submitted 04.05.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.05.2023.

Научная статья

УДК 620.179

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-93-103

ВЫЯВЛЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ ЛОПАСТЕЙ НЕСУЩЕГО И РУЛЕВОГО ВИНТА ИЗ ПКМ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

В.В. Антипов¹, А.С. Бойчук¹, В.Ю. Чертищев¹, С.И. Яковлева¹, А.А. Баранников¹

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

Аннотация. Современные и перспективные лопасти несущих и рулевых винтов вертолетной техники практически полностью изготавливают из полимерных композиционных материалов. Все эти конструкции крайне чувствительны к эксплуатационным повреждениям, которые не только могут появиться по множеству причин, но и плохо обнаруживаются визуально снаружи даже при больших площадях расслоений и растрескиваний основного материала. Для решения задач по обнаружению и измерению размеров эксплуатационных повреждений произведен подбор оптимальных вариантов неразрушающих методов контроля для каждого типа конструкции, изучены особенности их применения, произведен подбор оптимальных настроек и режимов контроля.

Ключевые слова: лопасти, неразрушающий контроль, полимерные композиционные материалы, ультразвуковой контроль, импедансный метод контроля, эксплуатация, вертолеты

Для цитирования: Антипов В.В., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Яковлева С.И., Баранников А.А. Выявление эксплуатационных повреждений лопастей несущего и рулевого винта из ПКМ в условиях эксплуатации // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-93-103.

Scientific article

IDENTIFICATION OF OPERATIONAL DAMAGE FROM BLADES OF ROTORS AND TAIL ROTORS MADE OF PCM IN OPERATING CONDITIONS

V.V. Antipov¹, A.S. Boichuk¹, V.Yu. Chertishchev¹, S.I. Yakovleva¹, A.A. Barannikov¹

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

Abstract. Modern and promising blades of rotors and tail rotors of helicopters are almost entirely made of polymer composite materials. All these structures are extremely sensitive to operational damage, which can not only appear for a variety of reasons, but are also poorly detected visually from the outside, even with large areas of delamination and cracking of the base material. To solve the problems of detecting and measuring the size of operational damage, the selection of optimal options for non-destructive testing methods for each type of structure was made, the features of their application were studied, and the optimal settings and control modes were selected.

Keywords: blades, non-destructive testing, polymer composite materials, ultrasonic testing, impedance testing method, operation, helicopters

For citation: Antipov V.V., Boichuk A.S., Chertishchev V.Yu., Yakovleva S.I., Barannikov A.A. Identification of operational damage from blades of rotors and tail rotors made of PCM in operating conditions. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-93-103.

Введение

В последнее время при разработке современной отечественной вертолетной техники различного назначения широко применяются полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1–5]. При этом в отечественном вертолетостроении происходят процессы, связанные с заменой в конструкциях вертолетной техники ПКМ, разработанных еще в СССР, на современные с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Такие материалы применяют в тех конструкциях, в которых ранее они традиционно выполнялись из металла – например, лопасти несущего и рулевого винта, элементы фюзеляжа, капоты двигателя и т. д. Вместе с этим внедряются также новые технологии их изготовления [6–8].

Однако создание новых конструкций из ПКМ и улучшение существующих требуют новых подходов к проведению их технического обслуживания и диагностики, в том числе к внедрению неразрушающего контроля.

Документация по техническому обслуживанию и ремонту воздушных судов ведущих зарубежных авиастроительных корпораций, в конструкциях которых широко применяются трехслойные конструкции из ПКМ и высоконагруженные монолитные конструкции из углепластиков, стеклопластиков и органопластиков, содержит указания по выявлению и точной оценке размеров ударных повреждений, повреждений в результате попадания молнии и других характерных дефектов ПКМ эксплуатационного происхождения. Реальные размеры внутренних разрушений этих конструкций, как правило, существенно превышают визуально наблюдаемые на поверхности следы воздействия. Поэтому для объективного определения границ зоны, из которой при ремонте необходимо удалить поврежденный материал, применяются приборные методы неразрушающего контроля – ультразвуковой, рентгенографический, специальные низкочастотные акустические методы.

Наибольшее применение для контроля монолитных конструкций из ПКМ, применяемых в авиационной технике, в настоящее время находят ультразвуковой эхоимпульсный и теневой методы неразрушающего контроля [9, 10]. Данные методы обеспечивают высокую чувствительность контроля, позволяют выявлять практически все основные дефекты, характерные для слоистых ПКМ, их можно использовать как в ручном, так и в автоматизированном режимах. Известно много работ по контролю конструкций из углепластиков и стеклопластиков [11–13]. Но в отличие от этих работ задача, затронутая в данной статье, состояла в проведении неразрушающего контроля конструкций из гибридного стекло-углепластика, обладающего более неравномерными акустическими свойствами, чем углепластик или стеклопластик по отдельности. Применительно к трехслойным конструкциям из ПКМ (в особенности со вспененным наполнителем), широко используется низкочастотный акустический импедансный метод [14, 15]. Данный метод чувствителен к уменьшению механической прочности конструкции над дефектом. При ударном повреждении трехслойной конструкции из ПКМ со вспененным наполнителем возможно появление трех основных типов дефектов по отдельности или одновременно: расслоение и растрескивание в монолитной обшивке, расслоение в клеевом соединении между обшивкой и наполнителем, а также смятие и растрескивание вспененного наполнителя. Все данные дефекты приводят к снижению величины механического импеданса на поверхности конструкции над дефектом.

Данная работа выполнена с использованием оборудования 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») [1].

Материалы и методы

С целью проведения неразрушающих исследований методом вакуумного формования препрега изготовлены конструктивно-подобные образцы из современного отечественного стекло-углепластика и вспененного заполнителя, имитирующие монолитную и трехслойную (с толстыми толщиной 5 мм и тонкими толщиной 1 мм обшивками) конструкции вертолетной лопасти из ПКМ (рис. 1). Монолитный образец имитирует пустотелый силовой лонжерон, трехслойная конструкция с толстыми обшивками – лонжерон с пенопластом, трехслойная конструкция с тонкими обшивками – хвостовую секцию лопасти. В образцах монолитной конструкции для выбора чувствительности контроля изготовлены плоскодонные отражатели диаметром 5 и 10 мм. В трехслойных образцах для подтверждения чувствительности контроля изготовлены отражатели в виде подфрезеровки вспененного заполнителя с диаметрами 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мм. Эксплуатационные повреждения в образцах получены путем нанесения удара стальными шариками диаметром 27 и 36 мм по изготовленным образцам. На рис. 1 представлены полученные ударные повреждения на образцах.

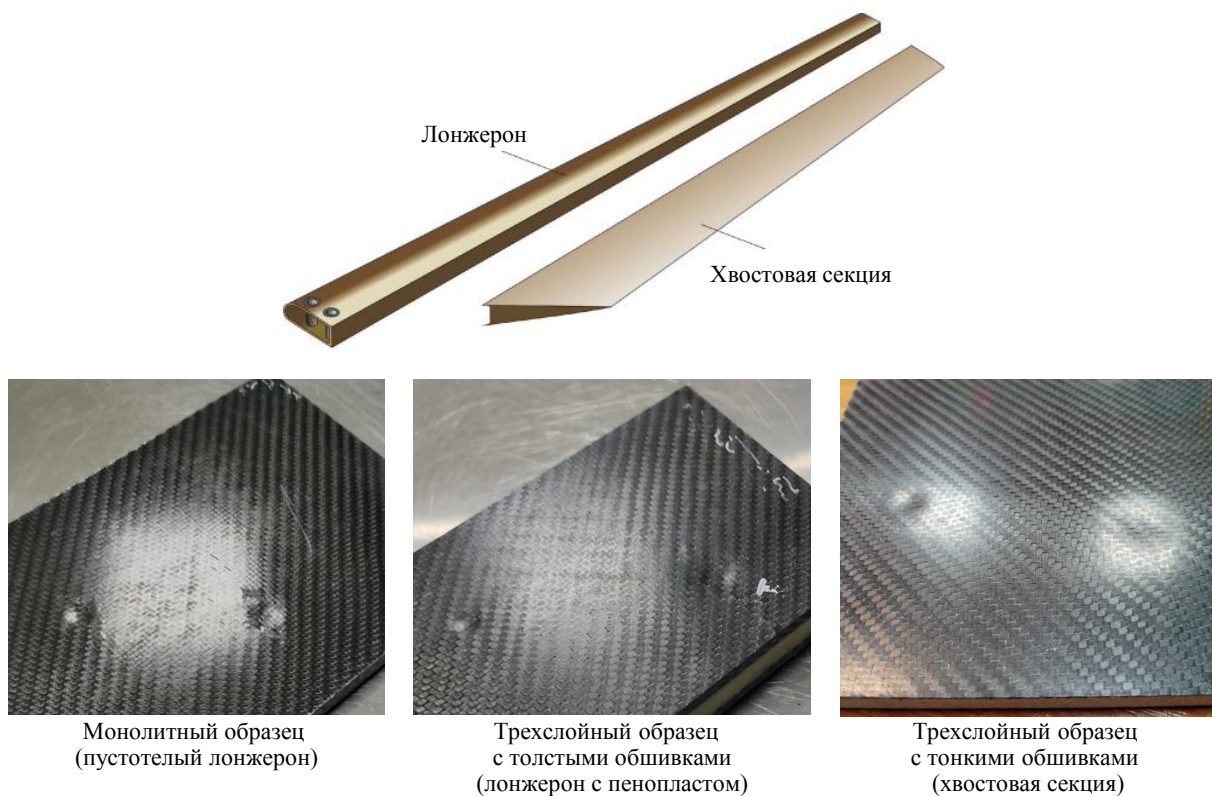


Рис. 1. Образцы, имитирующие монолитную и трехслойную конструкции современной и перспективной лопасти из ПКМ с ударными повреждениями

Подбор и опробование параметров контроля для монолитных конструкций и толстых обшивок трехслойных конструкций осуществляли путем проведения ультразвуковых исследований монолитного образца ручным дефектоскопом OmniScan MX с использованием линейных фазированных решеток при электронном сканировании восьми элементов в каждой из четырех групп с рабочими частотами 5 (1 и 2 группы) и 3,5 МГц (3 и 4 группы) с фокусировкой на середину толщины (1 и 3 группы) и на бесконечность (100 мм – 2 и 4 группы).

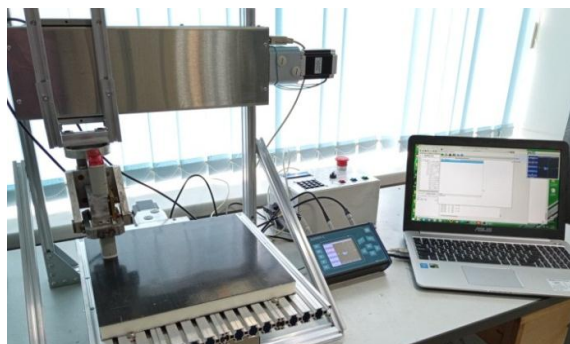


Рис. 2. Многоцелевой автоматизированный комплекс для сканирования образцов

Подбор параметров для импедансного контроля трехслойных конструкций совмещенным датчиком проводили путем подбора резонансной частоты и определением зоны фрикционных шумов на трехслойном образце ручным импедансным дефектоскопом ДАМИ-С09 в комплекте с совмещенным серийным преобразователем ПАДИ-8-02 и модернизированным преобразователем ПАДИ-7 с длинным «полуволновым» звукопроводом. Для построения *C*-сканов по результатам импедансного контроля применяли многоцелевой автоматизированный комплекс для сканирования образцов, созданный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (рис. 2). Настройку прибора при этом производили из расчета усиления фиксации амплитудных результатов путем помещения в центр комплексной амплитудно-фазовой плоскости дефектоскопа точки с импедансом поверхности, равным нулю.

Результаты и обсуждение

Контроль монолитных зон

При ультразвуковом исследовании монолитных образцов с использованием каждой из групп подобранных параметров контроля проводили сканирование образцов с имитаторами дефектов в виде плоскодонных отражателей диаметром 5 и 10 мм, засверленных на глубину 0,5 мм от поверхности, на середине толщины образца и 0,5 мм относительно донной поверхности. Временную регулировку чувствительности настраивали по плоскодонным отражателям диаметром 10 мм, так как опробованная настройка чувствительности по отражателям диаметром 5 мм давала высокий уровень отраженных эхо-сигналов от внутренней структуры стекло-углепластика с амплитудой, превышающей уровень –6 дБ относительно эхо-сигнала от контрольного отражателя. По результатам сканирования оценены величины мертвых зон, средний уровень структурного шума, появление отражений от внутренней структуры, превышающих пороговый уровень (см. таблицу). На рис. 3 в виде *C*-сканов представлены результаты сканирования монолитного образца с плоскодонными отражателями.

Режимы ультразвукового контроля фазированными решетками

Номер группы параметров контроля	Мертвые зоны, мм	Средний уровень структурного шума, %	Появление отражений от внутренней структуры, превышающих пороговый уровень
1	Ближняя: 0,5; дальняя: 0,8	20	Да
2	Ближняя: 0,5; дальняя: 0,8	20	Да
3	Ближняя: 0,5; дальняя: 0,7	15	Нет
4	Ближняя: 0,5; дальняя: 0,7	16	Нет

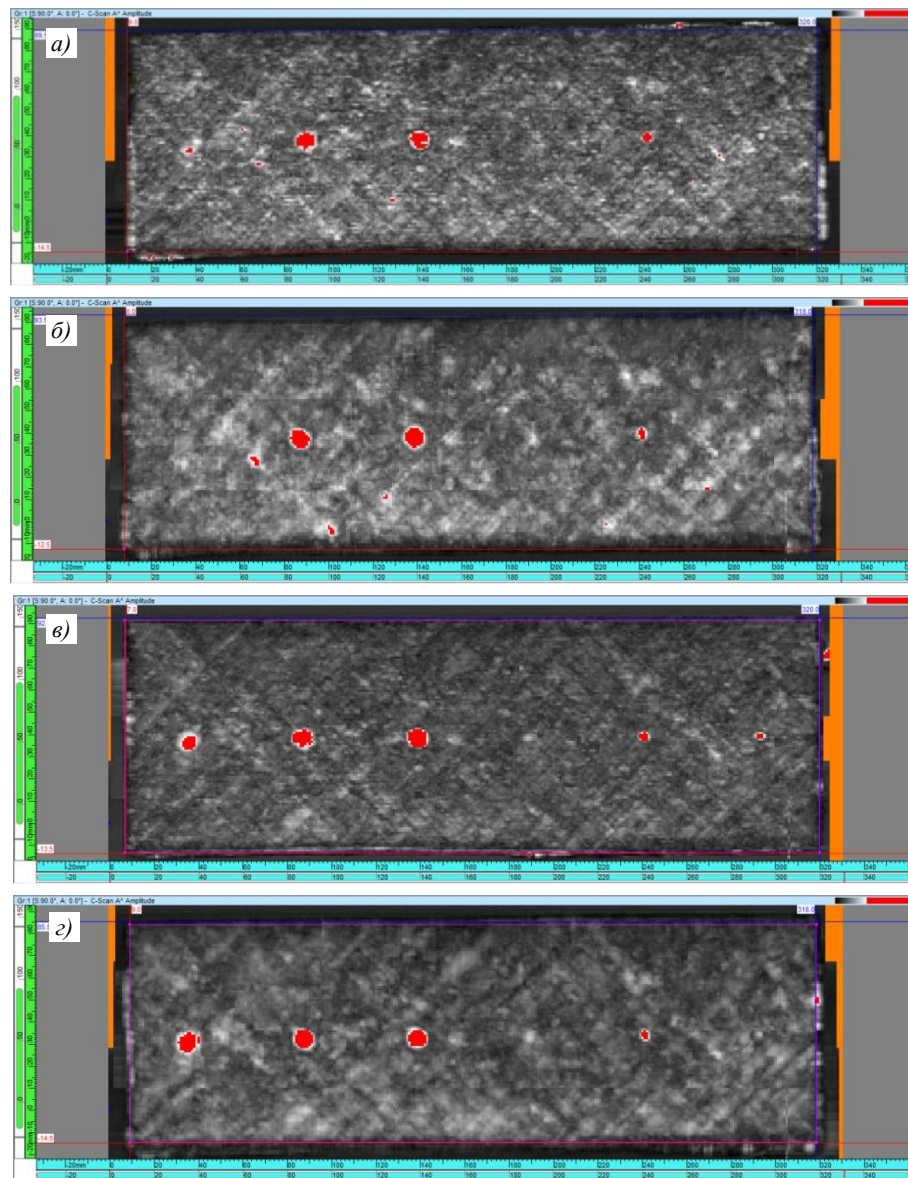


Рис. 3. С-сканы монолитного конструктивно-подобного образца при использовании рабочих групп 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г)

По результатам анализа С-сканов, представленных на рис. 3, и данных таблицы для контроля монолитных зон наиболее подходящими для данного типа ПКМ оказались параметры контроля группы 3. При этом частоту преобразователя можно использовать в диапазоне от 2,25 до 3,5 МГц без увеличения неконтролируемых мертвых зон. Эти параметры в дальнейшем решено использовать при исследовании эксплуатационных дефектов в виде ударных повреждений, полученных в образцах при ударе стальными шариками.

В монолитном образце возможен основной тип эксплуатационного повреждения – ударное повреждение монолитной обшивки в виде множества расслоений и растрескиваний. Для трехслойных образцов характерно несколько типов эксплуатационных повреждений: ударное повреждение монолитной обшивки, отслоение монолитной обшивки от пенозаполнителя и смятие пенозаполнителя. При этом ударное повреждение в обшивке трехслойной конструкции для случая, когда обшивка толщиной $>(2-3)$ мм, лучше обнаруживается с помощью ультразвукового контроля эхо-импульсным методом. Поэтому для дальнейших исследований использовали два типа образцов:

- монолитный образец толщиной 5 мм с нанесенными ударными повреждениями для имитации эксплуатационных повреждений в монолитной конструкции;
- образец трехслойной конструкции с обшивкой толщиной 5 мм с нанесенными ударными повреждениями со стороны монолитной части.

На каждом из образцов проведено сканирование с построением С-сканов и последующим анализом площадей ударных повреждений (рис. 4). Эхо-импульсным методом получен С-скан, построенный по эхо-сигналам, расположенным между поверхностью ввода и донной поверхностью образца, а зеркально-теневым методом – С-скан, построенный по донному сигналу.

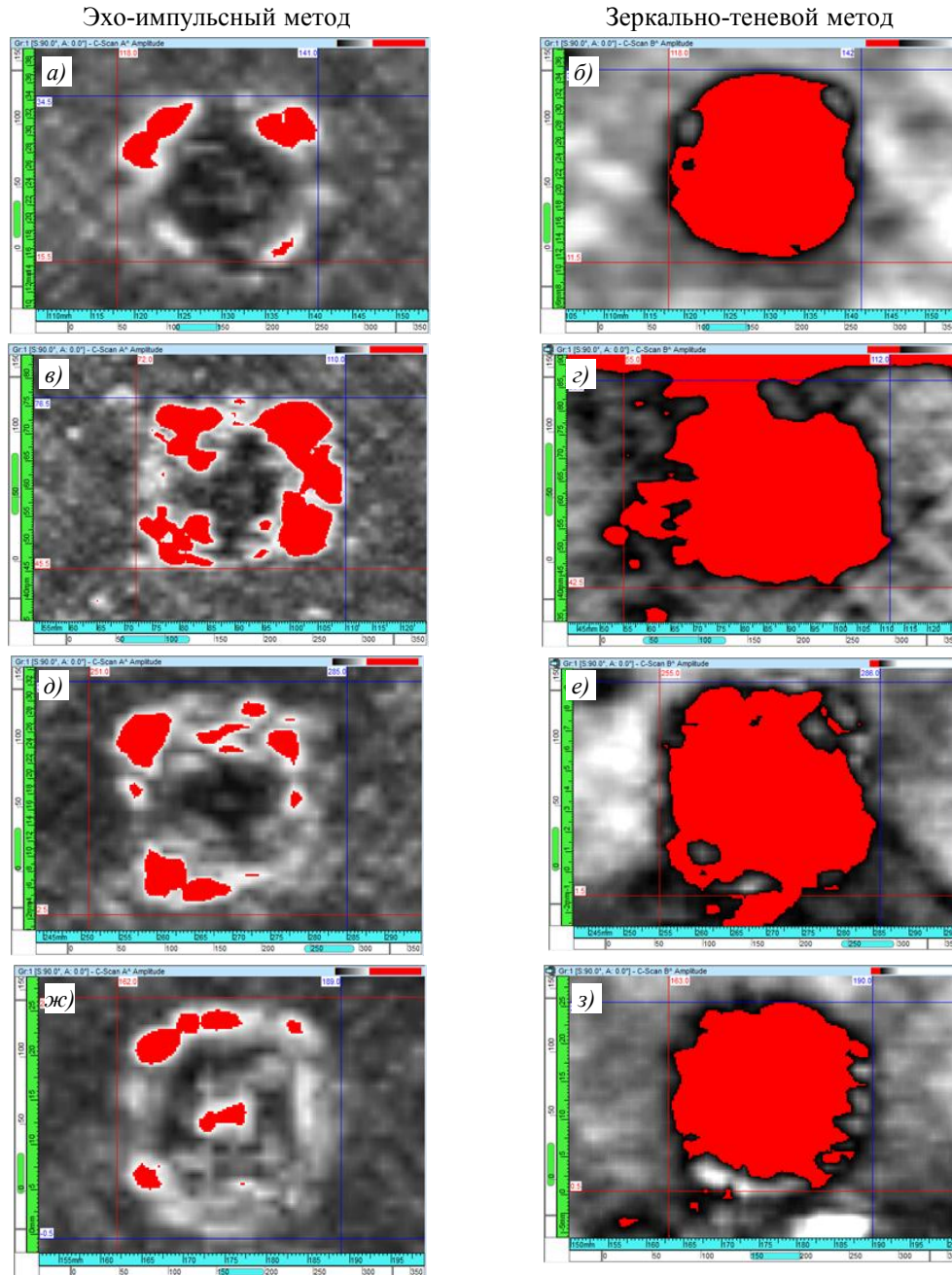


Рис. 4. Участки С-сканов с ударными повреждениями 1 (а, б, в, г) и 2 (б, в, г, д), полученные на монолитном образце (а–г) и образце трехслойной конструкции (б–д)

Как видно из данных рис. 4, выявление ударных повреждений классическим эхо-импульсным методом в монолитных образцах и обшивках трехслойных конструкций затруднено, так как отраженные эхо-сигналы вызывает не вся площадь ударного повреждения, а лишь края, которые по своему характеру являются расслоениями, распространяющимися от центра ударного повреждения. При этом вся площадь ударного повреждения вызывает снижение амплитуды донного эхо-сигнала, поэтому для выявления и определения размеров ударного повреждения более эффективным является зеркально-теневой метод.

Контроль трехслойных зон

При подборе режимов выбор рабочей частоты преобразователя производили на исследуемом образце исходя из критерия близости частоты контроля к резонансной собственной частоте конструкции. Настройку прибора осуществляли в месте, не имеющем видимых глазом производственных дефектов, а также искусственно полученных дефектных зон. В нескольких точках, находящихся в местах отсутствия каких-либо дефектов, проведено сравнение положения маркера текущего значения импеданса с целью выбора точки для настройки. В пределах этой точки осуществляли построение зоны фрикционных шумов, соответствующей бездефектной области. Затем построенную зону фрикционных шумов увеличивали для исключения ложных срабатываний. Расположение маркера текущего значения импеданса на экране прибора вне зарисованной области свидетельствует о наличии дефекта. При сканировании поверхности вокруг остальных точек величина отклонения маркера текущего значения импеданса находилась в пределах зарисованной при настройке зоны, вследствие чего сделан вывод, что настройка проведена в бездефектных местах. Отмечено, что при скорости сканирования >50 мм/с фрикционные шумы начинают вызывать ложные срабатывания автоматической сигнализации о дефекте, так что скорость сканирования должна быть ограничена.

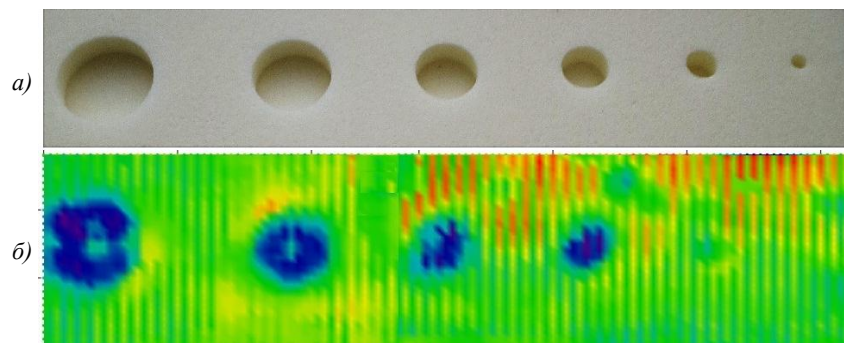


Рис. 5. Внешний вид (а) искусственных дефектов (подфрезеровок пеноблока различных диаметров до склеивания образца) и С-скан (б) амплитудного варианта импедансного контроля образца с искусственными дефектами трехслойной конструкции с тонкими обшивками

С помощью двухкоординатного многоцелевого автоматизированного комплекса для контроля образцов также получены С-сканы импедансного контроля по амплитуде сигнала на амплитудно-фазовой комплексной плоскости. Для амплитудной настройки точку с импедансом поверхности, равным нулю, устанавливали в центр отображаемой на экране дефектоскопа комплексной плоскости для получения нелинейной корреляции «рост импеданса–рост амплитуды сигнала». С подобранными режимами в трехслойном образце с тонкими обшивками, имитирующем хвостовую часть лопастей несущего и рулевого винтов, достоверно выявляются искусственные дефекты диаметрами 10, 15, 20, 25 и 30 мм (рис. 5). Хорошо фиксируется изменение механического импеданса над

искусственными дефектами и их выявление. Искусственный дефект диаметром 5 мм слишком небольшой для достоверного выявления с учетом зашумленности сигнала для исключения ложных срабатываний. В центре больших дефектов можно заметить локальное увеличение амплитуды сигнала, коррелирующей с полным (активным и реактивным) импедансом. Реактивный импеданс состоит из двух составляющих: упругой (обусловленной жесткостью конструкции) и инерционной (обусловленной массой колеблющегося фрагмента обшивки). Обычно влияние инерционной составляющей мало. Однако для тонких колеблющихся мембран над дефектами больших размеров упругая составляющая становится крайне низкой и проявляется влияние инерционной составляющей, что приводит к изменению как суммарного реактивного импеданса, так и полного импеданса, состоящего из активной и реактивной составляющих.

По результатам исследований для контроля трехслойных конструкций с использованием акустического импедансного метода выбран следующий режим: частота контроля на собственной резонансной частоте конструкции при скорости сканирования не более 50 мм/с. Оконтурирование обнаруженных дефектов производили по срабатыванию автоматической сигнализации дефектов. Исследование проводили с обеих сторон образцов. Все эксплуатационные повреждения в виде отслоений обшивок от пены выявлены и околонтурены на поверхности с оценкой условных размеров.

В образце трехслойной конструкции с тонкими обшивками помимо эксплуатационных повреждений, полученных путем нанесения ударов стальными шариками диаметром 27 и 36 мм, также изготовлен реалистичный эксплуатационный дефект. Имитация реалистичного ударного повреждения произведена относительно гладким твердым предметом путем нанесения двух ударов разной силы в две точки на расстоянии 15 мм друг от друга ударной поверхностью, представляющей собой фрагмент сферы диаметром ~80 мм.

Видимое промятие обшивки от удара сферой диаметром 27 мм имеет округлую форму диаметром ~8 мм и глубиной ~100 мкм. Промятие от удара сферой диаметром 36 мм имеет округлую форму диаметром ~17 мм и глубиной ~250 мкм. Сферические промятия создают на поверхности достаточно ровные сферические поверхности и хорошо различимые блики при правильном освещении (рис. 6).

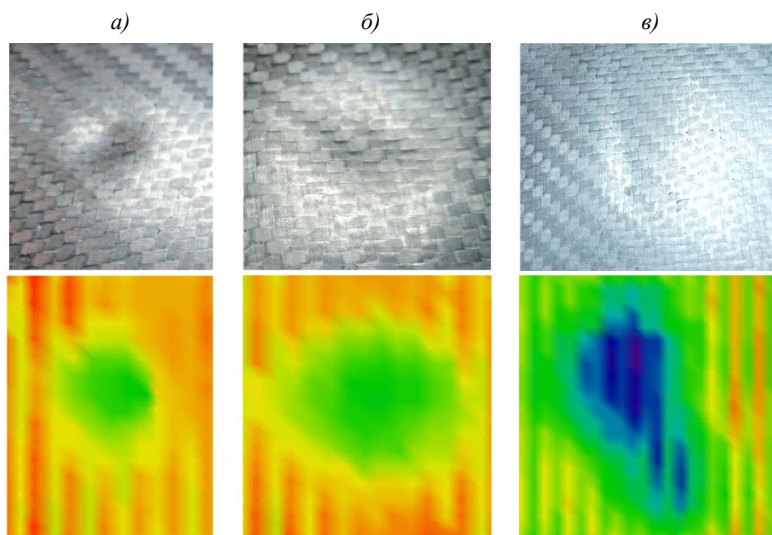


Рис. 6. С-сканы импедансного контроля образца трехслойной конструкции с тонкими обшивками с эксплуатационными ударными дефектами сферой диаметром 27 (а) и 36 мм (б), а также реалистичное ударное повреждение сложной формы (в)

Видимое промятие от реалистичного удара имеет сложную форму с габаритными размерами $\sim(45 \times 25)$ мм и глубиной ~ 250 мкм. Глубина идентична промятию от сферы диаметром 36 мм, но из-за большой площади и неправильной формы вмятины заметить ее очень сложно даже на ощупь и визуально при подборе правильного освещения, что соответствует реалистичному ударному повреждению малозаметному снаружи, но приводящему к смятию пенопласта и потере механической прочности во внутреннем слое.

С помощью двухкоординатного многоцелевого автоматизированного комплекса для контроля образцов получены С-сканы импедансного контроля по амплитуде сигнала на амплитудно-фазовой комплексной плоскости образца трехслойной конструкции с тонкими обшивками с эксплуатационными ударными дефектами. Амплитудная настройка произведена аналогично контролю образца с искусственными дефектами. Результаты контроля представлены на рис. 6. Все дефекты успешно выявлены по изменению механического импеданса. Условные размеры дефектов, измеренные по С-сканам, соответствуют реальным размерам дефектов.

Заключения

Проведенные исследования конструктивно-подобных образцов из стеклоуглепластика, имитирующих элементы монолитных и трехслойных конструкций вертолетных лопастей, показали, что для неразрушающего контроля лопастей несущего и рулевого винтов вертолета, изготовленных из современных материалов, можно с успехом применять ультразвуковой высокочастотный эхо-импульсный и низкочастотный импедансный методы.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Кудинов И.И., Головков А.Н., Генералов А.С., Князев А.В. Оценка вероятности выявления эксплуатационных дефектов в деталях авиационной техники из жаропрочных сплавов с использованием дефектоскопических жидкостей отечественного и зарубежного производства // *Дефектоскопия*. 2021. № 1. С. 64–71. DOI: 10.31857/S0130308221010073.
4. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // *Крылья Родины*. 2019. № 7–8. С. 54–58.
5. 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.
6. Шершак П.В., Яковлев Н.О., Шокин Г.И., Куцевич К.Е., Попкова Е.А. Метод оценки и факторы, влияющие на качество склеивания обшивки с сотовым наполнителем в конструкциях пола и интерьера воздушных судов // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 81–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-81-88.
7. Гончаров В.А., Тимошков П.Н., Усачева М.Н. Перспективы производства крупногабаритных авиационных деталей из полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2021. № 12 (106). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-55-62.
8. Сидорина А.И. Мультиаксиальные углеродные ткани в изделиях авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 3 (64). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.

9. Бойчук А.С., Диков И.А., Чертищев В.Ю., Генералов А.С. Определение пористости монолитных зон деталей и агрегатов самолета, изготавливаемых из ПКМ, с применением ультразвукового эхо-импульсного метода // Дефектоскопия. 2019. № 1. С. 3–9. DOI: 10.1134/S01303082190100019.
10. Мурашов В.В. Контроль и диагностика многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов акустическими методами. М.: Спектр, 2016. 244 с.
11. Мурашов В.В. Исследование и совершенствование акустических низкочастотных методов контроля изделий из слоистых пластиков и многослойных клееных конструкций // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 87–93. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-87-93.
12. Hopkins D., Neau G., Le Ber L. Advanced phased-array technologies for ultrasonic inspection of complex composite parts // Smart materials, structures & NDT in aerospace. Conference NDT in Canada 2011, 2–4 November, Montreal, Quebec, Canada. URL: https://www.ndt.net/article/ndtcanada2011/papers/109_Hopkins.pdf (дата обращения: 07.12.2022).
13. Демидов А.А., Крупнина О.А., Михайлова Н.А., Косарина Е.И. Исследование образцов из полимерных композиционных материалов методом рентгеновской компьютерной томографии и обработка томограмм с изображением объемной доли пористости // Труды ВИАМ. 2021. № 5 (99). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-105-113.
14. Чертищев В.Ю., Бойчук А.С., Диков И.А., Яковлева С.И., Генералов А.С. Определение глубины залегания дефектов в многослойных конструкциях из ПКМ акустическими методами по величине механического импеданса // Дефектоскопия. 2018. № 8. С. 21–34. DOI: 10.1134/S0130308218080031.
15. Ланге Ю.В. Акустические низкочастотные методы и средства неразрушающего контроля многослойных конструкций. М.: Машиностроение, 1991. 272 с.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. The key problem is materials. *Trends and guidelines for Russia's innovative development*. Moscow: VIAM, 2015, pp. 458–464.
3. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kudinov I.I., Golovkov A.N., Generalov A.S., Knyazev A.V. Estimation of the probability of detecting operational defects in aircraft parts made of heat-resistant alloys using domestic and foreign flaw detection liquids. *Defektoskopiya*, 2021, no. 1, pp. 64–71. DOI: 10.31857/S0130308221010073.
4. Kablov E.N. VIAM: new generation materials for PD-14. *Krylya Rodiny*, 2019, no. 7–8, pp. 54–58.
5. 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.
6. Shershak P.V., Yakovlev N.O., Shokin G.I., Kutsevich K.E., Popkova E.A. Evaluation method and factors influencing the bonding quality between face and honey-comb cores in floor and interior aircraft panels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 81–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-81-88.
7. Goncharov V.A., Timoshkov P.N., Usacheva M.N. Prospects of the production of large-sized aircraft parts from polymer composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-55-62.
8. Sidorina A.I. Multiaxial carbon fabrics in the products of aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 3 (64), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-3-105-116.
9. Boychuk A.S., Dikov I.A., Chertishchev V.Yu., Generalov A.S. Determination of the porosity of monolithic zones of aircraft parts and assemblies made from PCM using the ultrasonic echo-pulse method. *Defektoskopiya*, 2019, no. 1, pp. 3–9. DOI: 10.1134/S01303082190100019.

10. Murashov V.V. *Control and diagnostics of multilayer structures made of polymer composite materials by acoustic methods*. Moscow: Spektr, 2016, 244 p.
11. Murashov V.V. Research and improvement of acoustic low-frequency control methods of products from layered plastics and multilayered glued of constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 87–93. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-87-93.
12. Hopkins D., Neau G., Le Ber L. Advanced phased-array technologies for ultrasonic inspection of complex composite parts. *Smart materials, structures & NDT in aerospace*. Conference NDT in Canada 2011, 2–4 November, Montreal, Quebec, Canada. Available at: https://www.ndt.net/article/ndtcanada2011/papers/109_Hopkins.pdf (accessed: December 07, 2022).
13. Demidov A.A., Krupnina O.A., Mikhaylova N.A., Kosarina E.I. Investigation of polymer composite material samples by x-ray computed tomography and processing of tomograms with the image of the volume fraction of porosity. *Trudy VIAM*, 2021, no. 5 (99), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-105-113.
14. Chertishchev V.Yu., Boychuk A.S., Dikov I.A., Yakovleva S.I., Generalov A.S. Determination of the Defect Depth in Multilayer PCM Structures by Acoustic Methods Based on the Mechanical Impedance. *Defektoskopiya*, 2018, no. 8, pp. 21–34. DOI: 10.1134/50130308218080031.
15. Lange Yu.V. *Acoustic low-frequency methods and means of non-destructive testing of multilayer structures*. Moscow: Mashinostroenie, 1991, 272 p.

Информация об авторах

Антипов Владислав Валерьевич, заместитель генерального директора по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Чертищев Василий Юрьевич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Баранников Александр Александрович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladislav V. Antipov, Deputy Director General for Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

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

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

Alexander A. Barannikov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 03.04.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 07.04.2023.
The article was submitted 03.04.2023; approved and accepted for publication after reviewing 07.04.2023.

Научная статья

УДК 621.793.71

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-104-113

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СОСТАВНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ОБРАЗЦОВ

Д.Я. Баринов¹

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

Аннотация. При исследовании теплофизических свойств новых материалов часто возникает необходимость измерений составных образцов, состоящих из подложки с нанесенным покрытием. В данной работе рассматривается методика измерения теплопроводности образца, расположенного между двумя дисками-подложками, по трехслойной модели. Проведен анализ влияния термического сопротивления между слоями на результаты измерений. Показано, что нанесение силиконового масла и графитовой смазки ведет к снижению погрешности измерений до 40 % по сравнению с использованием чистого контакта «металл–металл».

Ключевые слова: теплопроводность, удельная теплоемкость, теплофизические свойства, импульсный метод, теплоперенос, термическое сопротивление

Для цитирования: Баринов Д.Я. Исследование теплопроводности составных многослойных образцов // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-104-113.

Scientific article

INVESTIGATION OF THERMAL CONDUCTIVITY OF COMPOSITE MULTILAYER SAMPLES

D.Ya. Barinov¹

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

Abstract. When studying the thermophysical properties of new materials, it is often necessary to measure composite samples consisting of a coated substrate. In this paper, we consider a technique for measuring the thermal conductivity of a sample located between two substrate disks using a three-layer model. The influence of thermal resistance between layers on the measurement results is analyzed. It is shown that the application of silicone oil and graphite lubricant reduces the measurement error by up to 40 % compared with the use of pure metal-to-metal contact.

Keywords: thermal conductivity, heat capacity, thermophysical characteristics, pulse method, heat transfer, thermal resistance

For citation: Barinov D.Ya. Investigation of thermal conductivity of composite multilayer samples. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-104-113.

Введение

Развитие современных образцов авиационной и ракетно-космической техники во многом связано с разработкой и созданием широкого спектра новых материалов конструкционного и функционального назначения, имеющих различные уровни физико-

механических и теплофизических характеристик [1]. К таким материалам относятся композиционные материалы различной физической природы, сплавы, а также защитные покрытия различных типов [2–5].

Применяемые композиционные материалы состоят из двух и более разнородных фаз: матрицы и наполнителя. Наполнитель представляет собой длинные и короткие волокна, гранулы или дисперсные частицы на стеклянной, углеродной, органической, керамической или металлической основе и предназначается для упрочнения материала и восприятия основной механической нагрузки. Часто наполнитель определенной природы вводится для изменения функциональных свойств материала – например, создания определенных оптических характеристик или изменения электрической проводимости в определенном направлении. Матрица, в свою очередь, связывает наполнитель в единую систему и перераспределяет внешнюю нагрузку в материале. В качестве матриц используются различные полимерные связующие, металлы и сплавы, керамические материалы.

Для защиты материала от воздействия других элементов летательных аппаратов и внешних факторов окружающей среды применяются различные покрытия: антифрикционные, износостойкие, антиокислительные, теплозащитные и многие другие [6–9]. Такие покрытия наносятся на основной материал, часто с использованием промежуточного слоя, повышающего взаимную адгезию, и выполняют защитные функции.

При проектировании элементов конструкции и расчетах характеристик прочности и теплопередачи необходимо проводить комплексные исследования материалов с использованием лабораторных и натурных экспериментальных стендов и установок [10]. Часто не представляется возможным изготовить образцы для испытаний необходимых геометрических размеров или требуемой микроструктуры. Например, при изготовлении горячего тракта ГТД применяются керамические теплозащитные покрытия с подслоем, имеющие малую толщину (до 100–500 мкм), в итоге провести непосредственное измерение ряда их свойств невозможно. Поэтому экспериментальную обработку проводят с использованием специальных подходов и оправок для образцов [11].

Одной из основных характеристик материала, определяющих температурное состояние конструкции летательного аппарата при его эксплуатации, является теплопроводность. Одним из наиболее распространенных методов исследования теплопроводности различных материалов в широком диапазоне температур является нестационарный импульсный метод. Данный метод при реализации на серийно выпускаемом лабораторном оборудовании имеет ограниченное применение при исследовании тонких (толщиной <0,5 мм) образцов, связанное с используемой частотой аналого-цифрового преобразователя (АЦП) приборов. Так, на стандартном оборудовании фирмы Netzsch используется АЦП с частотой 500 кГц. Это ведет к связанному с системой сбора данных ограничению минимальной толщины образцов из нержавеющей стали на уровне 0,12 мм, а корунда 0,2 мм. Имеется возможность расширения допустимых толщин исследуемых образцов путем повышения частоты АЦП, однако это приведет к увеличению стоимости измерительного оборудования.

Альтернативным методом исследований является использование многослойных образцов [12], которые представляют собой соединенные друг с другом исследуемый образец и подложку с известными теплофизическими свойствами. В зависимости от их взаимодействия следует выделить керамические покрытия, нанесенные на подложку магнетронным и электронно-лучевым способами; лакокрасочные и напыляемые покрытия. При такой технологии нанесения обеспечивается высокий уровень адгезии материалов, и влиянием граничного термического сопротивления контакта между слоями можно пренебречь. При измерении мягких и гибких образцов (например, на основе эластомеров, резин или жидких образцов в контейнерах) также обеспечивается хороший

тепловой контакт. Определенные технические сложности вызывает оценка контактного термического сопротивления между слоями образца из твердых и жестких материалов. В таком случае может наблюдаться неплотное прилегание образца и диска-подложки. Кроме того, контактирование поверхностей образцов осуществляется по вершинам микронеровностей и шероховатостей поверхности, и величина термического сопротивления будет определяться качеством подготовки поверхностей перед измерением. Оценка контактного термического сопротивления проводилась многими авторами с использованием расчетно-экспериментальных методов [13–16]. Часто могут использоваться методы математического моделирования теплового контакта на микроуровне – например, в мультифизических программных пакетах Comsol Multiphysics, Ansys Workbench и т. д., однако предварительно требуется исследование микроструктуры поверхности для создания конечно-элементной модели.

Цель данной работы – исследование теплопроводности слоев многослойного составного образца и граничного термического сопротивления между слоями и определение получаемых погрешностей измерений.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [17].

Материалы и методы

Для исследования теплопроводности образца использован метод лазерной вспышки, реализованный на приборе LFA457 Microflash фирмы Netzsch по методике из ГОСТ Р 57943–2017 [18, 19]. Измерения проводились при скорости нагрева образца 5 К/мин в динамической среде аргона, продуваемого через измерительную ячейку с расходом 70 мл/мин. Суть метода состоит в воздействии на одну из поверхностей (фронтальную) исследуемого образца в виде тонкого диска короткого импульса лазера. Как правило, длительность лазерного импульса составляет 3–4 мс при подводимой энергии до 20 Дж. После воздействия импульса на образец в общем случае имеет место нестационарный процесс радиационно-кондуктивного теплопереноса в образце, приводящий к изменению температуры тыльной стороны образца. С помощью бесконтактного датчика регистрируется изменение температуры на тыльной стороне образца, а затем с помощью анализа и математической обработки полученного сигнала определяется температуропроводность (рис. 1). В связи с использованием современного компьютеризированного оборудования для обработки получаемого сигнала оперируют изменением напряжения на выходе бесконтактного датчика, пропорциональным температуре. Это приводит к отсутствию необходимости определения абсолютного изменения температуры тыльной поверхности, что упрощает получение результатов. При наличии информации о плотности и удельной теплоемкости образца рассчитывают теплопроводность. Измерения проводят при использовании ряда допущений и гипотез. Так, образец должен быть однородным, монолитным и изотропным, располагаться в адиабатических условиях и иметь одинаковые оптические свойства поверхностей. Импульс лазера должен быть нулевой длительности, равномерной интенсивности и полностью поглощаться всей фронтальной поверхностью. В образце должно реализовываться однородное температурное поле при отношении характерного размера (диаметра или стороны) образца к его толщине при значении не менее 10. Для определения плотности использован метод обмера и взвешивания по методике из ГОСТ 15139–69 [20].

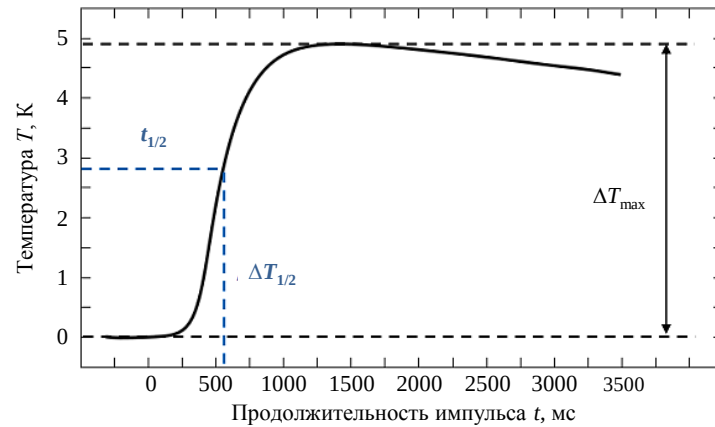


Рис. 1. Характерная зависимость изменения температуры тыльной поверхности образца при измерениях методом лазерной вспышки

Объектом исследования выбран образец из сплава Inconel 600, поставляемый в комплекте с измерительным оборудованием в качестве стандартного калибровочного образца. Диаметр образца составлял 12,599 мм при толщине 0,988 мм и плотности 8,269 г/см³.

Измерение температуропроводности и теплопроводности однослойного образца не вызывает технических трудностей и проводится с использованием стандартных методов и оправок. Интерес представляют измерения составных образцов, состоящих из слоя с известными теплофизическими свойствами и исследуемого слоя. Часто составным образцом является образец, установленный в контейнере, обеспечивающем проведение измерений – например, при измерениях теплопроводности жидкостей, помещенных в оправку в виде металлического тигля, закрытого крышкой.

В данной работе исследования проведены с использованием специальной оправки для измерений образцов при действии внешнего давления, поставляемой производителем оборудования. Схема оправки приведена на рис. 2. Оправка состоит из металлических основания и крышки, соединяемых резьбовым соединением. Исследуемый образец помещается между двумя металлическими дисками-подложками и зажимается динамометрическим ключом с контролируемым моментом затяжки.

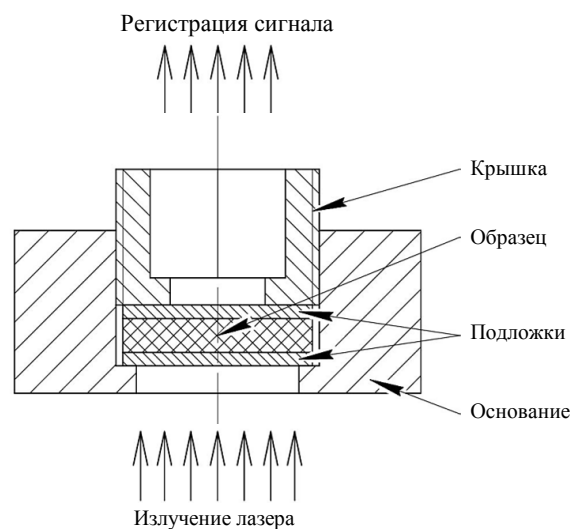


Рис. 2. Схема оправки для реализации повышенного давления при измерениях методом лазерной вспышки

При измерениях с использованием такой оправки требуется обработка результатов с использованием трехслойной модели, при этом теплофизические и геометрические свойства подложек должны быть известны или предварительно определены по классической однослойной модели, а теплопроводность среднего слоя (образца) неизвестна. Необходимо также анализировать и учитывать граничное термическое сопротивление между дисками-подложками и исследуемым образцом.

Известно, что общее термическое сопротивление (отношение толщины к теплопроводности) такого многослойного составного образца является суммой термических сопротивлений каждого из слоев:

$$\frac{h_{П1}}{\lambda_{П1}} + \frac{h_{П2}}{\lambda_{П2}} + \frac{h_О}{\lambda_О} + R_1 + R_2 = \frac{h_\Sigma}{\lambda_\Sigma}, \quad (1)$$

где h – толщина, м; λ – теплопроводность, Вт/(м·К); R – граничное термическое сопротивление, Вт/(м²·К); индекс П1 относится к нижней подложке, П2 – к верхней подложке, О – к образцу, Σ – к многослойному образцу, 1 – к границе между образцом и нижней подложкой, 2 – к границе между образцом и верхней подложкой.

Контактное термическое сопротивление может достигать величин, отличающихся от термического сопротивления исследуемого образца на несколько порядков. Это ведет к необходимости снижения влияния контактного сопротивления на результаты измерений. Для этого используют высокотеплопроводную прослойку, которая обеспечивала бы хороший тепловой контакт между образцом и подложками. Материалом прослойки может быть металлическая мягкая фольга, высокотеплопроводные масла или пасты.

При исследовании теплопроводности составного образца в рамках данной работы в качестве прослойки использовались силиконовое масло и графитовая смазка, а также проводились работы при чистом контакте слоев «металл–металл». При использовании высокотеплопроводного слоя граничными термическими сопротивлениями можно пренебречь. В таком случае неизвестная теплопроводность исследуемого образца будет определяться выражением

$$\lambda_О = \frac{\lambda_\Sigma \cdot \lambda_{П1,2} \cdot h_О}{h_\Sigma \cdot \lambda_{П1,2} - \lambda_\Sigma \cdot (h_{П1} + h_{П2})}. \quad (2)$$

Результаты и обсуждение

На первом этапе с использованием метода лазерной вспышки проведены измерения температуропроводности стандартного образца из сплава Inconel 600 по однослойной модели. Для создания требуемых оптических свойств поверхностей образца его фронтальная и тыльная стороны покрывались слоем графита толщиной 5 мкм путем распыления из аэрозоля. При обработке результатов измерений и расчете теплопроводности использовались значения плотности и удельной теплоемкости, приведенные в сертификате на образец. Результаты измерений и табличные значения приведены на рис. 3 (зависимости 1 и 2). Теплопроводность образца изменяется практически линейно с 12,9 до 17,4 Вт/(м·К). Максимальная погрешность измерения теплопроводности образца в выбранном диапазоне температур оценивается в 1,8 %. Увеличивающееся отклонение в области высоких температур связано с тепловым расширением образца и изменением его толщины, которая измеряется при комнатной температуре. В диапазоне температур от 20 до 300 °С относительное удлинение материала образца составляет 0,4 %. Учет коэффициента линейного термического расширения приводит к уточнению результатов измерений (рис. 3, зависимость 3). В этом случае теплопроводность образца изменяется с 12,9 до 17,5 Вт/(м·К), а максимальная погрешность измерений снижается до 1 %.

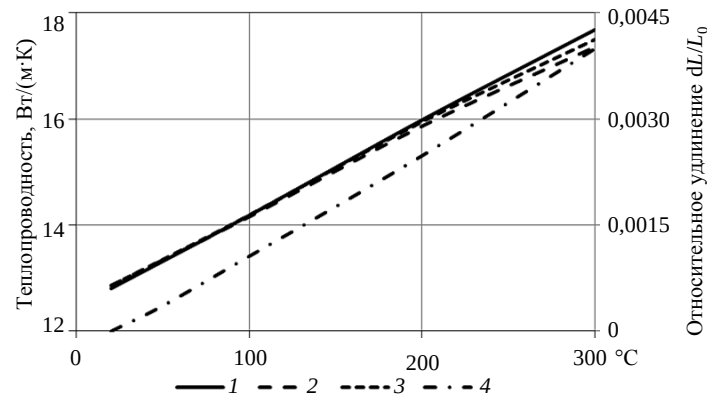


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности (1–3) и относительного удлинения (4) исследуемого образца, определенные по однослойной модели: 1, 2, 3 – значения из сертификата и измеренные без учета и с учетом термического расширения образца соответственно

На втором этапе проводились измерения температуропроводности и теплопроводности этого же образца с использованием специальной оправки (рис. 2). В качестве верхней и нижней подложек использовались диски из алюминия толщиной 1 мм и диаметром 14 мм. Предварительно методами лазерной вспышки, дифференциальной сканирующей калориметрии и гидростатического взвешивания определялись температуропроводность и теплопроводность, удельная теплоемкость и плотность материала дисков-подложек. Результаты измерений удельной теплоемкости и теплопроводности материала дисков-подложек приведены на рис. 4. Измерения составного образца проводились при чистом контакте между слоями, при использовании в качестве прослойки силиконового масла и графитовой смазки. Результаты измерений приведены на рис. 5.

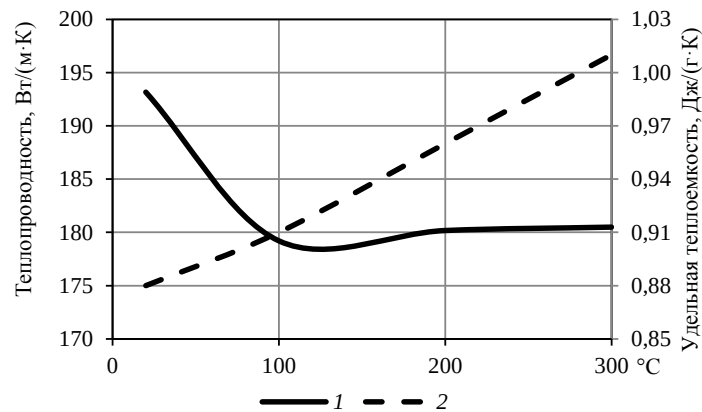


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности (1) и удельной теплоемкости (2) материала дисков-подложек

Видно, что в зависимости от типа применяемой прослойки значения теплопроводности могут значительно отличаться. Отличие значений теплопроводности, измеренных без использования теплопроводящей прослойки (при чистом контакте «металл–металл») между слоями, от значений для однослойной модели достигает 50–52 %. Это объясняется высоким термическим сопротивлением, возникшим между слоями. Поверхности дисков и исследуемого образца не являются идеальными и имеют микронеровности в виде волнистости и шероховатости. Тепловой контакт в этом случае тоже осуществляется точно по вершинам микронеровностей.

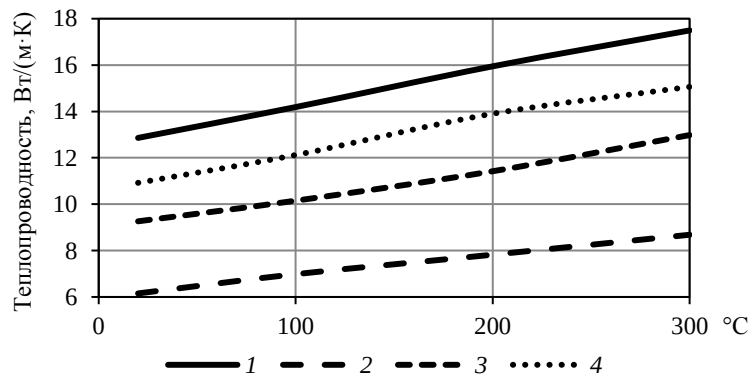


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности для стандартного образца, измеренные по однослойной модели (1), и для составного образца, измеренные по трехслойной модели без использования прослойки (2) и с прослойкой в виде силиконового масла (3) и графитовой смазки (4)

Использование силиконового масла и графитовой смазки приводит к лучшему совпадению результатов, полученных по однослойной и трехслойной моделям. Погрешности измерения в этом случае составляют 25–28 % (для силиконового масла) и 12–15 % (для графитовой смазки). Оба материала наносятся на поверхность образцов в виде жидкой фазы, хорошо смачивающей микронеровности поверхности. Отличие результатов связано с теплофизическими характеристиками материалов прослоек – главным образом теплопроводности. Силиконовое масло имеет теплопроводность $\sim (0,14–0,18)$ Вт/(м·К), при этом диапазон его применения ограничен температурой вспышки, находящейся на уровне 250–300 °C. Графитовая смазка с учетом ее чешуйчатой структуры после испарения растворителя имеет теплопроводность > 30 Вт/(м·К), что обеспечивает лучшее совпадение показателей однослойной и трехслойной моделей. Несмотря на это, добиться совпадения измеренных по двум моделям значений теплопроводности лучше, чем в пределах 10–15 %, не удалось. Таким образом, можно предположить, что погрешность самого метода измерения теплопроводности неизвестного образца по трехслойной модели находится на уровне 10–15 %.

По анализу полученных зависимостей (рис. 5) с использованием формулы (1) можно сделать вывод об уровне граничного термического сопротивления между исследуемым образцом и дисками-подложками, при этом считалось, что термическое сопротивление одинаково для обоих стыков. Граничное сопротивление чистого контакта «металл–металл» оценивается в $(5,5–6,2) \cdot 10^{-5}$ (м²·К)/Вт. Данные значения согласуются с научно-техническими литературными данными, полученными с использованием численного моделирования. Граничные термические сопротивления контактов с использованием силиконового масла и графитовой смазки оцениваются соответственно в $(2,0–2,4) \cdot 10^{-5}$ и $(1,0–1,3) \cdot 10^{-5}$ (м²·К)/Вт.

Заключения

В результате исследования проведены измерения температуропроводности и теплопроводности стандартного образца из сплава Inconel 600 в диапазоне температур от 20 до 300 °C методом лазерной вспышки. Значения теплопроводности образца изменяются монотонно с 12,8 до 17,5 Вт/(м·К). Максимальная погрешность измерений составляет 1,8 и 1 % при измерениях без учета и с учетом коэффициента линейного термического расширения.

С использованием специальной оправки для выполнения измерений при воздействии внешнего давления проведено исследование теплопроводности составного образца, состоящего из стандартного образца из сплава Inconel 600, помещенного между двух дисков из алюминия с известными теплофизическими свойствами. Выполнен анализ граничного термического сопротивления между слоями, для чего проводились измерения при использовании различных теплопроводящих прослоек между дисками и образцом, а также при чистом контакте «металл–металл». Использование силиконового масла для обеспечения хорошего теплового контакта приводит к погрешности измерений 25–28 % по сравнению с чистым контактом «металл–металл» (50 %), а применение высокотеплопроводной графитовой смазки – к снижению погрешности до 12–15 %. Проведена оценка величины контактного термического сопротивления между слоями составного образца, которую следует учитывать при обработке полученных импульсным методом результатов измерений составных образцов для достижения низкой погрешности.

Список источников

1. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. № 3. С. 8–13.
2. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 36–52.
3. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
4. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты и их основе // Цветные металлы. 2016. № 8. С. 86–91.
5. Капланский Ю.Ю., Мазалов П.Б. Мировые тенденции развития тугоплавких высокоэнтропийных сплавов для теплонагруженных узлов аэрокосмической техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 23.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42.
6. Кашин Д.С., Стехов П.А. Современные теплозащитные покрытия, полученные методом электронно-лучевого напыления (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 2 (62). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10.
7. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В. Защита от коррозии углеродистых сталей // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.
8. Будиновский С.А., Ляпин А.А., Горлов Д.С., Бенклян А.С., Татарников С.В. Нанесение многослойного антифреттингового покрытия на крупногабаритные изделия // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 23.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-98-107.
9. Павловская Т.Г., Козлов И.А., Волков И.А., Захаров К.Е. Формирование твердых износостойких анодно-оксидных покрытий на деталях из литейных алюминиевых сплавов // Труды ВИАМ. 2015. № 8. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-4-4.
10. Зуев А.В., Лощинин Ю.В., Баринов Д.Я., Мараховский П.С. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.
11. Netzsch. Thermorefectance method. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/contact-testing/methods/thermorefectance> (дата обращения: 23.03.2023).
12. Лощинин Ю.В., Размахов М.Г., Пахомкин С.И., Луценко А.Н. Влияние состава и технологии нанесения многослойных теплозащитных покрытий, изготовленных газотермическим напылением, на теплопроводность // Труды ВИАМ. 2019. № 6 (78). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-95-103.

13. Ежов А.Д. Определение контактного термического сопротивления пары: композиционный материал C–Si–C и титановый сплав // Труды МАИ. 2015. № 82. URL: http://trudymai.ru/upload/iblock/34e/ezhov_rus.pdf (дата обращения: 23.03.2023).
14. Ежов А.Д. Моделирование шероховатости поверхности для контактных теплопрочностных задач // Сб. тез. докл. XLII Междунар. молодежной науч. конф. «Гагаринские чтения» (Москва, 12–15 апр. 2016 г.). М.: МАИ, 2016. Т. 1. С. 105–106.
15. Меснянкин С.Ю., Диков А.В. Расчет термического сопротивления контакта элементов энергетических установок с волнистыми поверхностями // Труды МАИ. 2015. № 81. URL: <https://trudymai.ru/upload/iblock/6dc/6dc7a30f6c82e050847e8b0204d4c78a.pdf> (дата обращения: 23.03.2023).
16. Меснянкин С.Ю., Ежов А.Д., Басов А.А. Определение контактного термического сопротивления на базе трехмерного моделирования соприкасающихся поверхностей // Известия Академии наук. Сер.: Энергетика. 2014. № 5. С. 65–74.
17. 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.
18. ГОСТ Р 57943–2017. Пластмассы. Определение теплопроводности и температуропроводности. Часть 4. Метод лазерной вспышки. М.: Стандартинформ, 2017. 12 с.
19. ASTM E1461–01. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. 2001. P. 1–13.
20. ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). М.: Изд-во стандартов, 1981. 17 с.

References

1. Kablov E.N. Russia Needs New Generation Materials. *Redkiye zemli*, 2014, no. 3, pp. 8–13.
2. Kablov E.N., Petrushin N.V., Svetlov I.L., Demonis I.M. Nickel foundry heat resisting alloys of new generation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 36–52.
3. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
4. Kablov E.N., Antipov V.V., Klochkova Yu.Yu. Aluminum-lithium alloys of a new generation and layered alumina-glass-reinforced plastics and their basis. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8, pp. 86–91.
5. Kaplanskii Yu.Yu., Mazalov P.B. World trends in the development of refractory high-entropy alloys for heat-loaded units of aerospace technics (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 23, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-30-42.
6. Kashin D.S., Stekhov P.A. Modern thermal barrier coatings obtained by electron-beam physical vapor deposition (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 2, paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 23, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-10-10.
7. Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Demin S.A., Chesnokov D.V. Protection against corrosion of carbon steel. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 242–263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.
8. Budinovskiy S.A., Lyapin A.A., Gorlov D.S., Benklyan A.S., Tatarnikov S.V. Multilayer antifretting coating on large-sized manufactures. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 23, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-98-107.
9. Pavlovskaya T.G., Kozlov I.A., Volkov I.A., Zakharov K.E. Formation of hard wear-resistant anodic oxide coatings on parts made of casting aluminium alloys. *Trudy VIAM*, 2015, no. 8, paper no. 04. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: March 23, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-4-4.
10. Zuev A.V., Loshchinin Yu.V., Barinov D.Ya., Marakhovskiy P.S. Computational and experimental investigations of thermophysical properties. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.

11. Netzsch. Thermorefectance method. Available at: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/contact-testing/methods/thermorefectance> (accessed: March 23, 2023).
12. Loshchinin Yu.V., Razmakhov M.G., Pakhomkin S.I., Lutsenko A.N. Influence of structure and technology of drawing of multilayer heat-protective coatings produced by thermal spraying dusting on thermal conductivity. *Trudy VIAM*, 2019, no. 6 (78), paper no. 10. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: March 23, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-95-103.
13. Ezhov A.D. Determination of contact thermal resistance of a pair: composite material C–Si–C and titanium alloy. *Trudy MAI*, 2015, no. 82. Available at: http://trudymai.ru/upload/iblock/34e/ezhov_rus.pdf (accessed: March 23, 2023).
14. Ezhov A.D. Modeling of surface roughness for contact heat-strength problems. Reports of the XLII Intern. youth sci. conf. «Gagarin Readings» (Moscow, April 12–15, 2016). Moscow: MAI, 2016, vol. 1, pp. 105–106.
15. Mesnyankin S.Yu., Dikov A.V. Calculation of thermal resistance of the contact of elements of power plants with wavy surfaces. *Trudy MAI*, 2015, no. 81. Available at: <https://trudymai.ru/upload/iblock/6dc/6dc7a30f6c82e050847e8b0204d4c78a.pdf> (accessed: March 23, 2023).
16. Mesnyankin S.Yu., Ezhov A.D., Basov A.A. Determination of contact thermal resistance based on three-dimensional modeling of contiguous surfaces. *Izvestiya Akademii Nauk. Ser.: Energy*, 2014, no. 5, pp. 65–74.
17. 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.
18. State Standard R 57943–2017. *Plastics. Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity. Part 4. Method of laser flash*. Moscow: Standartinform, 2017, 12 p.
19. ASTM E1461–01. *Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method*. ASTM International, 2001, pp. 1–13.
20. State Standard 15139–69. *Plastics. Methods for determining density (bulk mass)*. Moscow: Publishing House of Standards, 1981, 17 p.

Информация об авторах

Баринов Дмитрий Яковлевич, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry Ya. Barinov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.04.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 27.04.2023.
The article was submitted 18.04.2023; approved and accepted for publication after reviewing 27.04.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-114-124

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ЭПОКСИДНЫХ МАТРИЦ МЕТОДОМ ДМА

Д.А. Мельников¹, А.А. Громова¹, Н.А. Городилова¹, А.Г. Загора¹

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

Аннотация. Рассмотрены различные стандарты определения температуры стеклования методом динамического механического анализа и зависимости динамического модуля упругости от температуры. Выбрано два эпоксидных связующих расплавленного типа с близкими значениями температуры стеклования, но различным характером снижения динамического модуля упругости при нагревании. Изготовлены образцы, проведены испытания на растяжение, после чего с использованием различных стандартов оценены полимерные матрицы и проведено сравнение полученных результатов.

Ключевые слова: динамический механический анализ, полимерный композиционный материал, температура стеклования, модуль упругости, связующее, матрица

Для цитирования: Мельников Д.А., Громова А.А., Городилова Н.А., Загора А.Г. Определение теплоустойчивости эпоксидных матриц методом ДМА // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-114-124.

Scientific article

DETERMINATION OF HEAT RESISTANCE OF EPOXY MATERIXES BY DMA METHOD

D.A. Melnikov¹, A.A. Gromova¹, N.A. Gorodilova¹, A.G. Zagora¹

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

Annotation. Various standards for determining the glass transition temperature by dynamic mechanical analysis and the dependence of the dynamic modulus of elasticity on temperature are considered. Two melt-type epoxy binders with similar values of glass transition temperature, but different nature of the drop in the dynamic modulus of elasticity upon heating, were selected. Samples were made, a tensile test was carried out, after which the polymer matrices were evaluated using various standards and the results were compared.

Keywords: dynamic mechanical analysis, polymer composite material, glass transition temperature, elastic modulus, binding, matrix

For citation: Melnikov D.A., Gromova A.A., Gorodilova N.A., Zagora A.G. Determination of heat resistance of epoxy matrixes by DMA method. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-114-124.

Введение

Значение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в современной промышленности, науке и технике достаточно трудно переоценить [1–4]. Они эксплуатируются во многих областях промышленности, причем основным типом используемых ПКМ являются композиты на основе термореактивных матриц.

Ускоренное развитие современной авиационной техники требует разработки новых композиционных материалов, способных работать в экстремальных условиях при воздействии повышенных температур. К подобным материалам относятся ПКМ на основе современных расплавных эпоксидных связующих. Данное направление успешно развивается как за рубежом, так и на территории Российской Федерации. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на основе расплавных эпоксидных связующих разработана широкая номенклатура препрегов, применяемых в изделиях авиационной техники.

Полимерные композиционные материалы должны обладать способностью сопротивляться воздействию внешних нагрузок, которые возникают в момент эксплуатации, и при этом не разрушаться. Волокнистые наполнители в ПКМ определяют механические свойства, а матрица сохраняет эти свойства при разных температурах. Когда матрицу нагревают, она переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а это в свою очередь влияет на механические свойства материала. В связи с этим термомеханические свойства определяют диапазон безопасной эксплуатации ПКМ и изделий из них. Для того чтобы изделия из ПКМ оставались жесткими при одновременном воздействии нагрузки и температуры, они должны иметь определенное значение теплостойкости [5–12]. Определить теплостойкость возможно с помощью температуры стеклования (точка T_g) [13], значение которой используют, когда необходимо определить область применения новых ПКМ, т. е. диапазон температур, при которых будет работать материал, а также при разработке технологических процессов изготовления и др. [14]. Температура стеклования указывает на предельную рабочую температуру полимерной матрицы в композиционном материале. Это граница перехода ее из стеклообразного состояния в высокоэластическое при нагревании. Наиболее часто ПКМ используют, когда полимерная матрица находится в стеклообразном состоянии, поэтому температура стеклования является одной из важных характеристик, определяющих максимальную температуру эксплуатации таких материалов.

Для определения температуры стеклования можно использовать температурную зависимость любого свойства, связанного с тепловым движением звеньев цепи полимера – например, изменение удельного объема, удельной теплоемкости, тангенса угла диэлектрических потерь, коэффициента диффузии, коэффициента газопроницаемости, величины деформации [15]. Наиболее распространенными и относительно простыми методами измерения температуры стеклования являются дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термический механический анализ (ТМА) и динамический механический анализ (ДМА), которые чувствительны к переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние в приблизительном соотношении 1:10:100.

Существует большое количество публикаций, связанных со сравнительным определением температуры стеклования методами ДМА, ТМА и ДСК как на матрицах, так и на ПКМ. В работе [16] проведены сравнительные измерения температуры стеклования отвержденного связующего и ПКМ на его основе и установлено, что определяемое значение этой температуры зависит от используемого метода измерения. Однако наиболее широкое распространение для определения температуры стеклования в ПКМ на основе термореактивных матриц получил метод ДМА, который позволяет оценивать теплостойкость в поперечном сечении элементарного образца с учетом адгезии между волокном и матрицей. Методами ДМА определяют компоненты комплексных модулей упругости E или сдвига G при периодических (синусоидальных) изгибных или крутильных колебаниях стержней из ПКМ на частоте 10^{-1} – 10^3 Гц [15]. С помощью ДМА-анализаторов типа DMA 2980 в образцах ПКМ способом трехточечного изгиба возбуждают периодические деформации вида

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t, \quad (1)$$

где ε – деформация в момент времени t ; ε_0 – максимальная деформация; ω – круговая частота.

Величины модулей E' и E'' определяют комплексный динамический модуль упругости E материала, который представляют в виде

$$E = E' + iE''. \quad (2)$$

Действительная часть E' комплексного модуля упругости известна как динамический модуль упругости или модуль накопления, так как она соответствует изменению потенциальной энергии при периодических деформациях. Мнимую часть E'' называют модулем потерь, поскольку она связана с энергией, переходящей в теплоту при колебаниях [15].

Плоский прямоугольный образец помещают в прибор для ДМА и подвергают его колебаниям с номинальной частотой 1 Гц и нагреву со скоростью 5 °С/мин. В целях сопоставления результатов для различных образцов используют одинаковую частоту нагружения и скорость нагрева. Температуру стеклования в методе ДМА определяют как температуру, при которой наблюдается значительное снижение значений динамического модуля упругости E' [15].

Для определения температуры стеклования методом ДМА существует ряд отечественных и зарубежных стандартов. Однако из-за того, что стеклование (застекловывание или расстекловывание) является релаксационным процессом, имеющим определенные временные границы, возникает проблема точного определения точки перехода. Например, в ГОСТ Р 56753–2015 (который является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 6721-11:2012) температуру стеклования определяют как температуру точки перегиба на кривой модуля упругости в области перехода стеклования (рис. 1, точка 1).

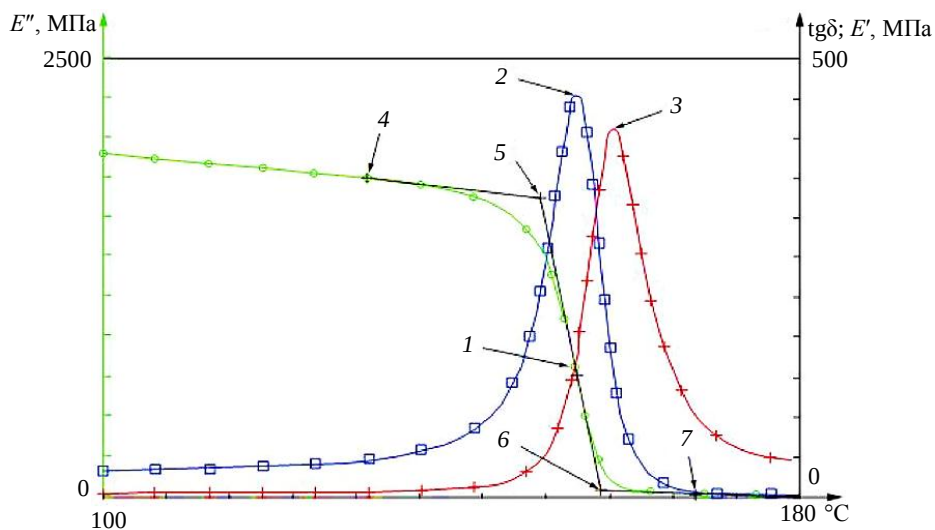


Рис. 1. Температурные зависимости изменения механических характеристик: 1 – точка перегиба на кривой модуля упругости; 2 – пик на кривой модуля потерь; 3 – пик на кривой тангенса угла механических потерь; 4 – начало перехода на кривой модуля упругости; 5 – экстраполированное начало перехода на кривой модуля упругости; 6 – экстраполированное окончание перехода на кривой модуля упругости; 7 – окончание перехода на кривой модуля упругости; E' – динамический модуль упругости; E'' – модуль потерь; $\tan \delta$ – тангенс угла механических потерь [15]

По ГОСТ Р 57739–2017 [17], модифицированному по отношению к стандарту ASTM D7028-07, и в стандарте ASTM E1640-09 температура стеклования определяется как экстраполированное начало перехода на кривой модуля упругости (рис. 2, точка T_g).

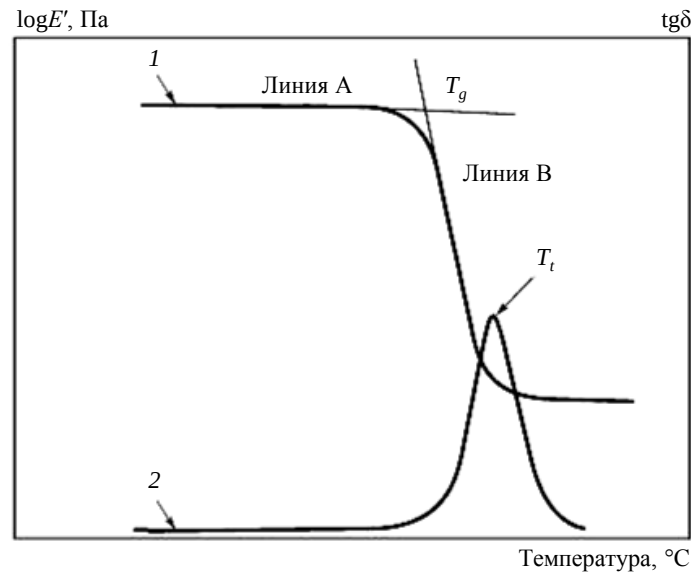


Рис. 2. Определение температуры стеклования (T_g) методом динамического механического анализа и пика тангенса угла механических потерь: 1 – график логарифма динамического модуля упругости E' ; 2 – график тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$; T_t – температура пика тангенса угла механических потерь [17]

Таким образом, значения температуры T_g , определенные по ГОСТ Р 57739–2017 и ГОСТ Р 56753–2015, будут отличаться. В ГОСТ Р 57739–2017 температура стеклования определяется как экстраполированное начало перехода на кривой модуля упругости и характеризует начало перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние образца, а в ГОСТ Р 56753–2015 температура стеклования определяется в точке перегиба на кривой модуля упругости и характеризует середину перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние образца. Далее в работе будет использована методика определения температуры T_g как экстраполированное начало перехода на кривой модуля упругости по ГОСТ Р 57739–2017.

Значения температуры T_g , определенные методом ДМА, широко используются при разработке новых полимерных связующих и ПКМ: они приводятся в технических описаниях (datasheet) зарубежных фирм-производителей композиционных материалов (Hexcel, Cytec, TenCate), применяются разработчиками для определения верхней границы диапазона температур эксплуатации ПКМ, по сохранению значений температуры T_g полимерной матрицы или ПКМ делаются выводы о работоспособности материала после длительного воздействия высоких температур/влажности.

Помимо различий в стандартах для определения температуры стеклования методом ДМА, накопленный опыт определения этой температуры в полимерных матрицах на основе отверждающихся синтетических смол и ПКМ на их основе позволяет выделить две основные температурные зависимости:

- равномерное снижение значений динамического модуля упругости при нагревании (рис. 3);
- незначительное снижение значений модуля упругости до начала расстекловывания с последующим резким падением после начала перехода на кривой модуля упругости (рис. 4).

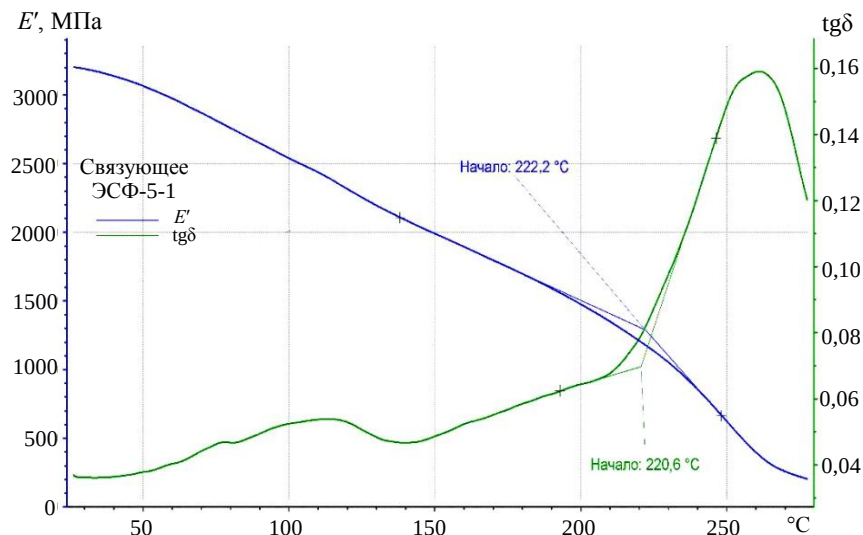


Рис. 3. Температурная зависимость равномерного снижения динамического модуля упругости при нагревании при частоте нагружения 1 Гц

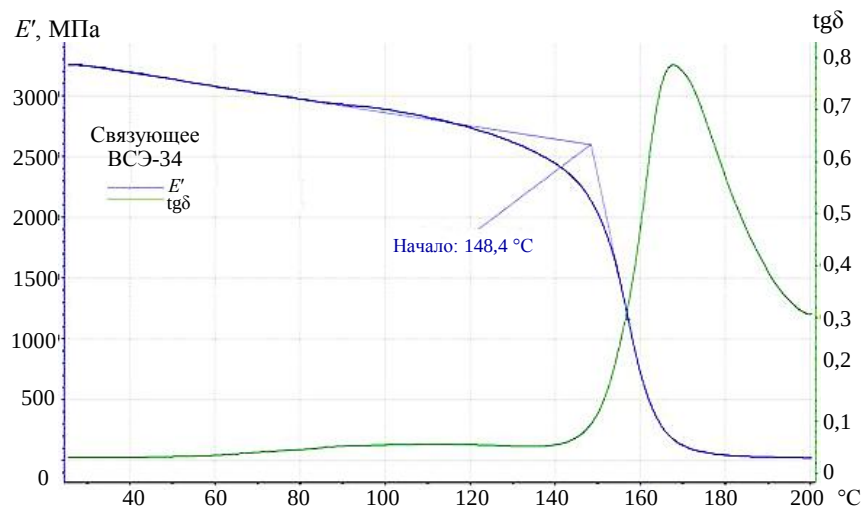


Рис. 4. Температурная зависимость незначительного снижения модуля упругости до начала расстекловывания с последующим резким падением после начала перехода на кривой модуля упругости при частоте нагружения 1 Гц

При столь различном характере снижения значений динамического модуля упругости при нагревании, определенная таким образом температура T_g не в полной мере отражает теплостойкие свойства полимерной матрицы и может ввести в заблуждение как разработчика, так и потребителя. Данные особенности поведения динамического модуля упругости связаны с химической и физической структурой полимера. Известно несколько факторов, обусловленных химической или физической структурой сетчатых полимеров, существенно влияющих на характер снижения значения модуля упругости при нагревании и их температуру T_g : молекулярная масса участка полимерной цепи между узлами сетки и частота узлов, жесткость или обратная ей величина — гибкость полимерных цепей, а также различные факторы, связанные со свободным объемом в структуре полимера и наличием петель и свободных концов в структуре полимерной сетки.

Цель данной работы – изучение зависимости механических характеристик от динамического модуля упругости, определяемого методом ДМА, для эпоксидных матриц с различным характером снижения значений E' при нагревании.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны два максимально аналогичных эпоксидных связующих расплавного типа, пригодных для препреговой технологии переработки с близкими значениями температуры T_g , но с различным характером снижения значений динамического модуля упругости при нагревании. Первое связующее марки ВСЭ-34 (ТУ 1-595-12-1424–2014) применяется для изготовления ПКМ, рекомендованных к эксплуатации в интервале температур от -60 до $+100$ °С длительно (в течение 1000 ч). Второе связующее – экспериментальная композиция под условной маркой НКЛ-23 – рекомендуется на рабочую температуру от -60 до $+120$ °С в течение 2000 ч.

В качестве метода оценки температуры T_g для полимерных матриц применяли метод ДМА по ГОСТ Р 57739–2017 (ASTM E1640-09) на термомеханическом динамическом анализаторе DMA 242C.

Испытания при растяжении проводили по ГОСТ 11262–2017 на универсальной разрывной машине, предназначенной для квазистатических испытаний образцов материалов, с номинальной силой 5 кН, электромеханическим приводом и тензорезисторным датчиком силы, размещенным на traversе.

Образцы изготавливали в блок-форме (рис. 5) с последующей механической обработкой (подробно преимущества метода изготовления подобных образцов для высоковязких расплавных связующих описаны в работе [18]). Все образцы изготавливали из полимерных блоков, отлитых и отвержденных за одну технологическую операцию из одной партии для каждого связующего. Для связующих ВСЭ-34 и НКЛ-23 разработаны режимы заливки и отверждения в блок-форме, а затем по ним изготовлены полимерные блоки, из которых на отрезном станке Brilliant с водяным охлаждением нарезаны образцы.

Выбранный метод изготовления позволил получить бездефектные образцы из полимерных матриц связующих ВСЭ-34 и НКЛ-23 с отклонениями по геометрическим размерам, не превышающими 0,005 мм. Качество изготовления таких образцов является важным аспектом в получении экспериментальных данных для выполнения целей, поставленных в данной работе.

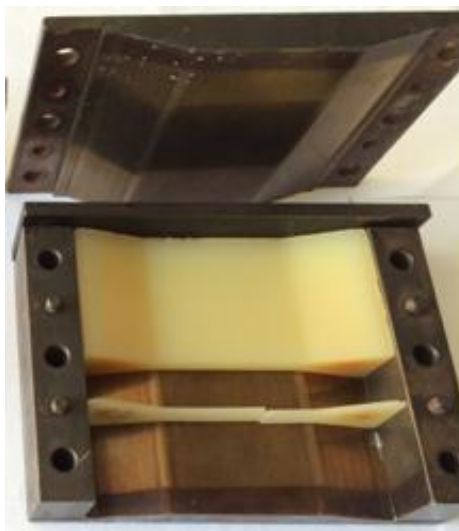


Рис. 5. Блок-форма для изготовления образцов из полимерных связующих

Испытания при растяжении проводили на образцах в форме лопаток в соответствии с ГОСТ 11262–80, определение температуры стеклования – на плоских образцах размером 50×10×2 мм.

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

Результаты и обсуждение

По ГОСТ Р 57739–2017 (ASTM E1640-09) проведены испытания образцов с помощью метода ДМА, полученные данные представлены на рис. 6.

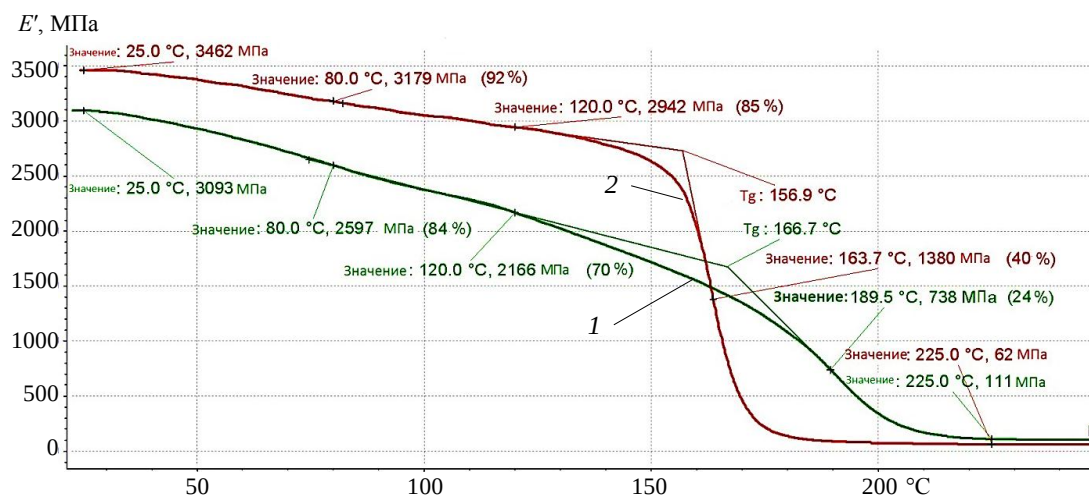


Рис. 6. Кривые динамического механического анализа для связующих НКЛ-23 (1) и ВСЭ-34 (2) при скорости нагрева 5 °C/мин

Видно, что определяемая таким образом температура стеклования для связующего НКЛ-23 на 10 °C больше, чем у связующего ВСЭ-34, что, по сути, могло бы указывать на то, что матрица связующего НКЛ-23 обладает большей теплостойкостью. Однако, если принять значения динамического модуля упругости при комнатной температуре как исходные, то можно отметить, что при температуре T_g сохранение значения E' для связующего НКЛ-23 составляет 43 %, а для связующего ВСЭ-34: 69 %. Такая же тенденция наблюдается, например, при температуре 120 °C – сохранение значений динамического модуля упругости составило для связующего НКЛ-23: 70 %, а для связующего ВСЭ-34: 85 %. Подобная картина наблюдается вплоть до температуры T_g связующего ВСЭ-34, после которой динамический модуль упругости резко снижается. Сравнение полученных значений экстраполированного начала перехода с точкой перегиба на кривой приведено в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение значений экстраполированного начала перехода с точкой перегиба на кривой для полимерных матриц ВСЭ-34 и НКЛ-23

Полимерная матрица	ВСЭ-34	НКЛ-23
Температура стеклования по ГОСТ Р 56753–2015 (ISO 6721-11:2012), определяемая как температура точки перегиба на кривой модуля упругости в области перехода к стеклованию, °C	164	189
Температура стеклования по ГОСТ Р 57739–2017 (ASTM D7028-07) и ASTM E1640-09, определяемая как температура экстраполированного начала перехода на кривой модуля упругости, °C	157	167

Температура стеклования, определяемая по ГОСТ Р 56753–2015, больше, чем температура стеклования, определяемая по ГОСТ Р 57739–2017, на 7 и 22 °С для связующих ВСЭ-34 и НКЛ-23 соответственно. Из полученных данных можно сделать вывод, что разница в определяемой температуре стеклования в зависимости от стандарта зависит от характера снижения динамического модуля упругости.

Для более наглядной оценки снижения динамического модуля упругости при нагревании построены температурные зависимости (рис. 7).

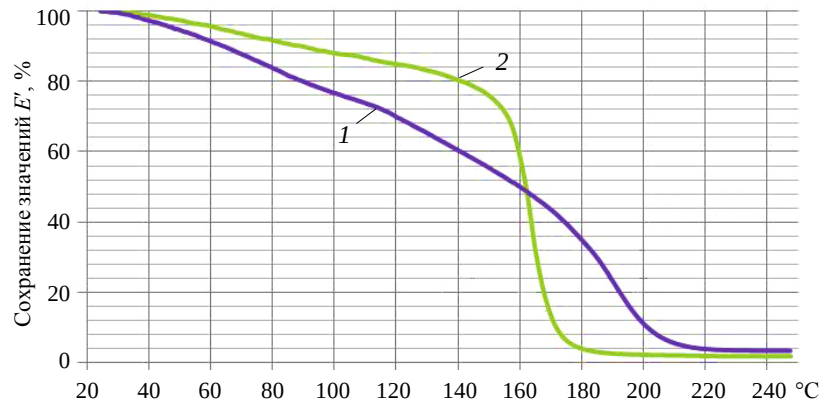


Рис. 7. Сохранение значений модуля упругости при нагревании со скоростью 5 °С/мин для связующих НКЛ-23 (1) и ВСЭ-34 (2)

Температурные зависимости снижения динамического модуля упругости E' с высокой степенью достоверности отражают теплостойкие характеристики полимерных матриц и позволяют прогнозировать упруго-прочностные свойства полимерных матриц при определении температуры эксплуатации.

Для проверки полученных данных о характере снижения значений динамического модуля упругости проведены статические испытания на определение модуля упругости и прочности при растяжении при температуре 20 и 120 °С. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Термомеханические свойства образцов связующих ВСЭ-34 и НКЛ-23 при различных температурах (приведены средние значения характеристик по пяти образцам, коэффициент вариации не превышал 5 %)

Связующее	Температура стеклования T_g , °C	Динамический модуль упругости, ГПа			Модуль упругости при растяжении, ГПа		Прочность при растяжении, МПа	
		при температуре, °C						
		T_a	25	120	25	120	25	120
ВСЭ-34	157	2,4	3,5	2,9	3,4	2,9	75	45,5
НКЛ-23	167	1,3	3,1	2,2	3,0	2,2	79	41,6

Модули упругости, определяемые при растяжении для связующих ВСЭ-34 и НКЛ-23, практически соответствуют динамическим модулям упругости, определяемым методом ДМА (скорость нагрева 5 °С/мин), как при 25, так и при 120 °С (рис. 8). Сохранение значения модуля упругости при растяжении при 120 °С для связующего ВСЭ-34 составило 85 %, а для связующего НКЛ-23: 73 %. Сохранение прочности при растяжении при 120 °С для связующего ВСЭ-34 составило 61 %, а для связующего НКЛ-23: 53 %. Полученные значения характеризуют теплостойкость матрицы ВСЭ-34 при 120 °С выше, чем аналогичное свойство матрицы НКЛ-23 (по абсолютным значениям и сохранению значений модуля упругости при нагревании до 120 °С), при том,

что при определении температур стеклования матрица НКЛ-23 будет считаться более теплостойкой, так как ее температура стеклования больше, чем у матрицы ВСЭ-34 на 10 °С. Полученные результаты испытаний позволяют расширить возможности применения метода ДМА для определения теплостойких характеристик полимерных матриц и ПКМ на их основе, что позволит сократить объем испытаний и сроки разработки новых полимерных матриц.

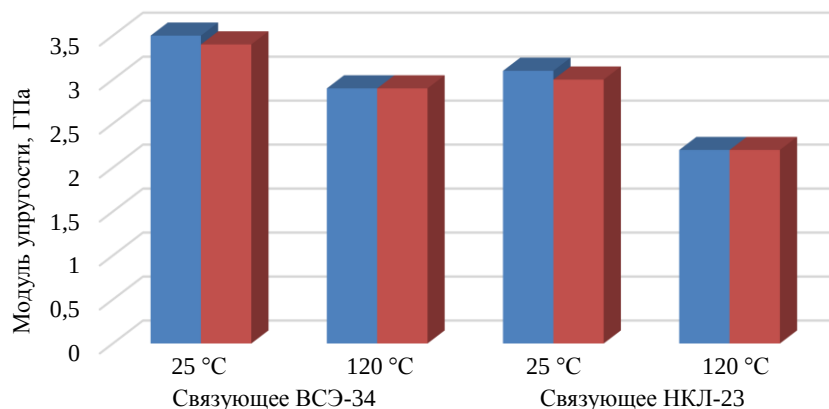


Рис. 8. Сравнение динамического модуля упругости E' (■) и модуля упругости при растяжении E (■) матриц на основе связующих ВСЭ-34 и НКЛ-23

Заключения

Результаты проведенной работы показывают, что получившая широкое распространение характеристика – температура стеклования T_g , определенная методом ДМА, в некоторых случаях может вводить в заблуждение потребителя или разработчика материала. При оценке этой характеристики важной особенностью является методика (или стандарт), по которой проводят определение температуры T_g .

Для более детальной оценки теплостойких характеристик полимерных связующих необходимо анализировать зависимость снижения динамического модуля упругости от температуры. Данный подход позволит более точно прогнозировать теплостойкие характеристики ПКМ еще на этапе разработки полимерного связующего.

Установлено, что значения динамического модуля упругости эпоксидных матриц, определяемые методом ДМА при номинальной частоте 1 Гц и скорости нагрева 5 °С/мин, близки по значению к значениям модуля упругости эпоксидных матриц, определяемых при испытании на растяжение.

Авторский коллектив продолжит работу по определению значений динамического модуля упругости E' методом ДМА на образцах ПКМ с последующим сравнением их со значениями модуля упругости при растяжении, а также по оценке длительного влияния внешних воздействующих факторов на определяемый методом ДМА характер снижения динамического модуля упругости E' .

Список источников

1. Блазнов А.Н., Атясова Е.В., Самойленко В.В. Анализ методов термомеханических испытаний композитных материалов и сравнение результатов // Южно-Сибирский научный вестник. 2017. № 1 (17). С. 54–69.
2. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. № 5-6. С. 40–44.
3. Создание термостойких полимерных композитов – одно из приоритетных направлений национального материаловедения // НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ: [офиц. сайт] URL: <https://viam.ru/news/2734> (дата обращения: 13.01.2023).
4. 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.

5. Пичугина Е.В. Теплостойкость и методы ее изучения для полимерных материалов // Материалы XV Междунар. студенческой науч. конф. «Студенческий научный форум». 2020. № 9 (4). Ст. 03. URL: <https://scienceforum.ru> (дата обращения: 17.04.2023).
6. Способ и устройство для определения теплостойкости полимерных композиционных материалов: пат. 2651617 Рос. Федерация; заявл. 24.08.17; опубл. 23.04.18.
7. Атясова Е.В. Оптимизация рецептурно-технологических параметров, обеспечивающих максимальную теплостойкость полимерных композитов, определяемую усовершенствованными методами термомеханических испытаний: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Бийск, 2016. С. 7–11.
8. 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: 13.02.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
9. 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.
10. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 08.02.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
11. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 1. Автоматизированная выкладка лент (ATL) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 2 (63). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
12. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. С. 50–70.
13. Постнов В.И., Бурхан О.Л., Рахматуллин А.Э., Мантусова О.Ю., Никитин Е.К. Исследование влияния процессов постотверждения на температуру стеклования полимерно-композиционных материалов // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2012. № 3-1 (34). С. 275–280.
14. Хасков М.А. О специфике определения температуры стеклования влагонасыщенных полимерных композиционных материалов методом динамического механического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2016. № 82 (1). С. 25–31.
15. ГОСТ Р 56753–2015. Пластмассы. Определение механических свойств при динамическом нагружении. Часть 11. Температура стеклования. М.: Стандартинформ, 2016. 12 с.
16. Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. Закономерности α -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение, 2011. № SP2. С. 104–113.
17. ГОСТ Р 57739–2017. Композиты полимерные. Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа стеклования. М.: Стандартинформ, 2017. 23 с.
18. Мельников Д.А., Громова А.А., Раскутин А.Е., Курносов А.О. Теоретический расчет и экспериментальное определение модуля упругости и прочности стеклопластика ВПС-53/120 // Труды ВИАМ. 2017. № 1 (49). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.01.2023). DOI 10.18577/2307-6046-2017-0-1-8-8.

References

1. Blaznov A.N., Atyasova E.V., Samoilenko V.V. Analysis of methods of thermomechanical testing of composite materials and comparison of results. South Siberian Scientific Bulletin. 2017, no. 1 (17), pp. 54–69.
2. Kablov E.N. Marketing of materials science, aircraft building and industry: present and future. Marketing and sales director. 2017, no. 5–6, pp. 40–44.
3. *Creation of heat-resistant polymer composites – one of the priority areas of national materials science*. Available at: <https://viam.ru/news/2734> (accessed: January 13, 2023).
4. 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.
5. Pichugina E.V. Heat resistance and methods of its study for polymeric materials. *Proceedings of the XV Intern. student scientific conf. "Student Scientific Forum"*, 2020, no. 9 (4), art. 03. Available at: <https://scienceforum.ru> (accessed: April 17, 2023).

6. *Method and device for determining the heat resistance of polymer composite materials*: pat. 2651617 Rus. Federation; appl. 24.08.17; publ. 23.04.18.
7. Atyasova E.V. *Optimization of recipe-technological parameters that ensure the maximum heat resistance of polymer composites, determined by improved methods of thermomechanical testing*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Biysk, 2016, pp. 7–11.
8. Tkachuk A.I., Donetsky 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: February 13, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
9. 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.
10. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 08, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
11. 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 1. Automated Tape Laying (ATL). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 18, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
12. Perepechko I.I. *Introduction to polymer physics*. Moscow: Khimiya, 1978, pp. 50–70.
13. Postnov V.I., Burkhan O.L., Rakhmatullin A.E., Mantusova O.Yu., Nikitin E.K. Investigation of the influence of post-hardening processes on the glass transition temperature of polymer-composite materials. *Vestnik Samarskogo universiteta. Aerokosmicheskaya tekhnika, tekhnologii i mashinostroyeniye*, 2012, no. 3-1 (34), pp. 275–280.
14. Khaskov M.A. On the specifics of determining the glass transition temperature of moisture-saturated polymer composite materials by the method of dynamic mechanical analysis. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2016, no. 82 (1), pp. 25–31.
15. State Standard R 56753–2015. *Plastics. Determination of mechanical properties under dynamic loading. Part 11: Glass transition temperature*. Moscow: Standartinform, 2016, 12 p.
16. Startsev O.V., Kablov E.N., Makhonkov A.Yu. Patterns of the α -transition of epoxy binders of composite materials according to dynamic mechanical analysis. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Mashinostroyeniye*, 2011, no. SP2, pp. 104–113.
17. State Standard R 57739–2017. *Polymer composites. Determination of glass transition temperature by dynamic mechanical analysis of glass transition*. Moscow: Standartinform, 2017, 23 p.
18. Melnikov D.A., Gromova A.A., Raskutin A.E., Kurnosov A.O. Theoretical calculation and experimental determination of modulus of elasticity and strength of GRP VPS-53/120. *Trudy VIAM*, 2017, no. 1 (49), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 17, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-8-8.

Информация об авторах

Мельников Денис Александрович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Громова Анна Анатольевна, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Городилова Наталья Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Загора Артем Григорьевич, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Denis A. Melnikov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anna A. Gromova, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nataliya A. Gorodilova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem G. Zagora, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 12.05.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.05.2023.
The article was submitted 12.05.2023; approved and accepted for publication after reviewing 18.05.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-125-137

БИОЦИДЫ. ПРИМЕРЫ, МЕХАНИЗМЫ ДЕЙСТВИЯ И ПРИМЕНЕНИЕН.Г. Кравченко¹, В.К. Щекин¹, А.Б. Лаптев¹, А.А. Кривушина¹

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

Аннотация. Проведен анализ актуальных литературных научно-технических данных в области биоцидов, применение которых возможно в качестве защиты полимерных материалов от биодеструкции при эксплуатации изделий авиационной техники. Рассмотрены общие определения биоцидов, их характеристики, механизмы действия, сферы применения. Приведены примеры комплексных реагентов для предотвращения роста бактерий и микрогрибов, перечислены химические вещества, усиливающие основное действие биоцидов. В статье уделяется внимание проблеме приобретения устойчивости микроорганизмов к действию биоцидов.

Ключевые слова: биодеструкция, полимерный материал, биоцид, фунгицид, микробиологическая стойкость, приобретенная устойчивость

Для цитирования: Кравченко Н.Г., Щекин В.К., Лаптев А.Б., Кривушина А.А. Биоциды. Примеры, механизмы действия и применение // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-125-137.

Scientific article

BIOCIDES. EXAMPLES, MECHANISMS AND APPLICATIONSN.G. Kravchenko¹, V.K. Shchekin¹, A.B. Laptev¹, A.A. Krivushina¹

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 literature data analysis in the field of biocides for protection the polymeric materials aircraft products from biodegradation has been carried out. General definitions of biocides, their characteristics, mechanisms of action, scopes are considered. Examples of complex reagents to prevent the growth of bacteria and microfungi are given, chemicals that enhance the main action of biocides are listed. The article focuses on the problem of acquiring the resistance of microorganisms to the biocides action.

Keywords: biodegradation, polymer material, biocide, fungicide, microbiological resistance, acquired resistance

For citation: Kravchenko N.G., Shchekin V.K., Laptev A.B., Krivushina A.A. Biocides. Examples, mechanisms and applications. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-125-137.

Введение

Начальное прикрепление и заселение поверхности материалов и изделий происходит, как правило, бактериями, образующими биопленки и создающими основу для прикрепления других видов микроорганизмов [1]. Образование биопленки, микро- и макрообрастание могут происходить в течение нескольких дней или месяцев. В действительности такая последовательность соблюдается лишь для некоторых организмов.

Образование биопленки не всегда обязательно предшествует последующему обрастанию. Некоторые морские организмы могут заселяться в одно и то же время и на поверхностях без биопленок.

Для борьбы с различными типами бактерий, грибами и другими микроорганизмами применяют универсальные реагенты – биоциды и фунгициды [2, 3].

Защита полимерных материалов от биодеструкции связана с целым рядом противоречий [4, 5]. В частности, при применении биоцидов окисляющего действия наблюдается следующая зависимость: чем сильнее окислитель, тем эффективнее реагент, однако при увеличении степени его окисляющего действия также происходит ускорение процессов старения полимера. Кроме того, чем более токсично вещество, используемое для подавления жизнедеятельности какого-либо организма, тем оно эффективнее, но тем сложнее его использовать с точки зрения защиты окружающей среды и соблюдения норм охраны труда и техники безопасности для человека.

В предыдущих работах на основании исследований образцов материалов в различных водных средах (морской, пресной и промышленной воде) методами секвенирования определены потенциальные штаммы-деструкторы полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полистирола (ПС) [6–8]. Наиболее опасные для данных материалов бактерии-биодеструкторы обнаружены среди представителей родов *Pseudomonas*, *Acidovorax* и *Arenimonas* в промышленной воде. Показано, что количество биодеструкторов в значительной мере может быть снижено при использовании окисляющих биоцидов – например, гипохлорита натрия. Применение биоцида на основе хлорида гексаметиленгуанидина замедляет процесс развития бактерий, но их количество уменьшается незначительно.

Таким образом, проведение анализа существующих данных по применению биоцидов и фунгицидов в различных сферах существования и деятельности человека является актуальной задачей. Полученная информация в дальнейшем расширит область выбора эффективных средств защиты полимерных материалов от повреждения бактериями как в водной, так и в воздушной среде, что необходимо для обеспечения надежной длительной эксплуатации изделий из полимерных конструкционных и функциональных материалов.

Общая характеристика биоцидных препаратов

Известно большое количество специализированных химических и природных средств для защиты материалов от биоповреждения [9]. Существует целый ряд окислителей для борьбы с биообрастанием и биоповреждением. Это хлорсодержащие органические и неорганические соединения, такие как бром, йод, перекись водорода, озон, гипохлорит натрия, газообразный хлор, хлорамины различного строения и др.

Окисляющие препараты могут вводиться как в сам материал, так и в окружающую среду. Однако следует иметь в виду, что их токсичность по отношению к другим видам организмов и человеку значительно ограничивает их применение. Такие препараты достаточно эффективно подавляют рост организмов, но также хорошо окисляют и сами материалы, что зачастую приводит к преждевременному химическому разрушению (старению) полимерного материала. Например, йод и хлор чрезвычайно эффективны против бактерий и грибов, в том числе грамотрицательных организмов, которые могут расти при низких температурах. Высокая проникающая способность галогенов приводит к быстрой и мощной их биоцидной активности.

Кислотные условия в целом неблагоприятны для выживания и размножения бактерий и грибов, так что органические кислоты, используемые при обработке мяса или морепродуктов, скорее всего, влияют на грамотрицательные бактерии. Создаваемые кислотные условия предотвращают рост и задерживают спорообразование бактерий и грибов. При низких значениях pH слабые кислоты диссоциируют и это, как правило, повышает их

ингибирующую эффективность. Поскольку многие из используемых кислотных средств являются естественными продуктами метаболизма во всех клетках, включая клетки млекопитающих, то считаются безопасными при применении в пищевых продуктах. Однако существуют данные о том, что некоторые патогены, ответственные за вспышки болезней пищевого происхождения, такие как сальмонелла и кишечная палочка O157: H7, гораздо более устойчивы к кислоте, чем предполагалось ранее, возможно – в результате приобретения усовершенствованных механизмов протонной помпы [10].

Очевидно, что необходимо учитывать способность микроорганизмов адаптироваться и противостоять неблагоприятным условиям окружающей среды. Ослабление контроля за эффективностью применяемых биоцидов может привести к тому, что использование химических биоцидов потеряет смысл.

На протяжении десятилетий биоциды [11] широко используются для борьбы с бактериями и обычно входят в состав различных продуктов, включая дезинфицирующие составы, косметику, консерванты, пестициды и антисептики. Положение № 528/2012/ЕС от 22 мая 2012 г., касающееся реализации применения биоцидных средств, содержит определение биоцидов, которые классифицируются как активные вещества и препараты, содержащие одно или несколько активных веществ, предназначенные для уничтожения, обезвреживания, предотвращения воздействия или оказания контролирующего воздействия на любой вредный организм. Однако термин «биоцид» обычно используется как синоним противомикробного или дезинфицирующего средства. Выделяют три независимых определения:

- биоциды – это активные вещества, которые при превышении определенных концентраций и в определенных условиях убивают клетки в течение определенного времени;
- противомикробные агенты – это активные вещества, которые оказывают неблагоприятное воздействие на рост или выживание микроорганизмов;
- дезинфицирующие средства – это составы, содержащие активные вещества, которые безопасны для нанесения на неодушевленные поверхности и уничтожают некоторые группы болезнетворных микроорганизмов в течение определенного времени).

Кроме того, в Положении № 528/2012/ЕС говорится о необходимости соответствия биоцидного продукта следующим характеристикам:

(I) должен быть эффективным (отсутствие у бактерий приобретенной устойчивости к биоцидам);

(II) сам по себе или продукты его действия не должны оказывать опасного воздействия на здоровье человека либо животных (например, через питьевую воду, продукты питания или корма, воздух в помещении или на рабочем месте) или на поверхностные и подземные воды;

(III) должно отсутствовать прямое или косвенное воздействие на окружающую среду (например, продукты его разложения, в частности, могут загрязнять поверхностные или грунтовые воды или питьевую воду);

(IV) при соответствующем применении, хранении и транспортировке продукта необходимо учитывать его физические и химические свойства.

Информация о разнообразии биоцидов, химическая классификации и возможные области применения в полном объеме представлены в работах [12–14] и в книге «Принципы и практика дезинфекции, консервации и стерилизации» [15].

Биоциды и усилители биоцидного эффекта

По мнению авторов работы [16], биоциды являются единственным эффективным средством для предотвращения роста микроорганизмов в промышленных масштабах. Биоциды делятся на окисляющие и неокисляющие. Окисляющие биоциды вступают в реакцию с белками и липидами, разрушая целостность клеточной стенки [17–19]. Они быстро расходуются в реакциях окисления, ограничивая долгосрочную эффективность.

Кроме того, например, хлор может вызывать коррозию, а его выброс в атмосферу создает экологические проблемы [20].

Неокисляющие биоциды широко используют в промышленности [21, 22]. К ним относят соли четвертичного аммония, хлорфенолы, изотиазолин, бром- и хлорорганические соединения, оксазолидиноны, триазины, а также постоянно разрабатываются новые составы неокисляющих биоцидов как на основе новых соединений, так и с использованием известных композиций. Они повреждают клеточные мембраны или взаимодействуют с другими клеточными компонентами [23, 24]. Неокисляющие биоциды обладают более длительным биоцидным действием, чем окисляющие биоциды. Наиболее популярными неокисляющими биоцидами являются сульфат тетра-кис(гидроксиметил)фосфония (THPS) и глутаровый альдегид, которые обладают эффективностью широкого спектра действия и являются биоразлагаемыми [25]. Соединение THPS может вызывать образование отложений в средах, содержащих ионы цинка и свинца [26]. Соединения четвертичного аммония (амин) адсорбируются на поверхности металла с образованием прочной и плотной молекулярной пленки с биоцидными свойствами, которые, кроме того, препятствуют коррозии [27].

Соединения, которые ограничивают образование биопленки, могут усиливать активность биоцидов, тем самым снижая затраты на биоциды. К «усилителям биоцидов» относятся d-аминокислоты, норспермидин и хелаторы. Такие d-аминокислоты, как d-тирозин, d-лейцин, d-метионин и d-триптофан, диспергируют биопленки [28] или замедляют образование биопленок [29], возможно, путем изменения структуры пептидогликана в клеточной стенке [30, 31] или путем влияния на синтез белка.

Различные биопленки могут потребовать обработки различными d-аминокислотами в зависимости от того, какие микробы преобладают [32]. Добавление одних только d-аминокислот не может полностью удалить сформировавшиеся биопленки. Однако сочетания d-аминокислот и биоцидов могут успешно предотвращать образование биопленки [33–37]. Комбинация d-аминокислот и антибиотиков может быть эффективной за счет синергетического эффекта [38, 39].

Полиаминнорспермидин также может ингибировать образование биопленки [40–42]. Комбинация норспермидина и d-тирозина разрушает биопленки в морских условиях, изменив структуру полисахаридной матрицы биопленки [43]. Норспермидин усиливает биоцидную эффективность ионов серебра и меди относительно биопленки [23]. Хелатирующий компонент этилендиаминдисулфонат (EDDS) усиливает воздействие глутарового альдегида на биопленки сульфатредуцирующей бактерии *Desulfovibrio desulfuricans* [23].

Комплексные реагенты для предотвращения роста бактерий и микрогрибов

В патентной научно-технической литературе присутствует информация о применении в качестве биоцидного препарата различных производных гуанидина [44, 45], сочетающих хорошие биоцидные свойства с относительно низкой токсичностью для животных и человека. Среди указанных производных наиболее известны полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и его соли с кислотами, в частности гидрохлорид (ПГМГ-Х) или глюконат (ПГМГ-Г) [46], предложенные для борьбы с бактериальными загрязнениями.

Препараты на основе ПГМГ в основном применяются в гальванотехнике при цинковании или кадминировании, в качестве стабилизаторов буровых растворов, в составе смазочно-охлаждающих жидкостей [47]. Из других производных ПГМГ известно применение его фосфорной соли (ПГМГ-ф) в качестве антимикробного препарата [48].

Следует отметить, что использование биоцидов на основе ПГМГ требует относительно высоких концентраций препарата. Так, биоцидное действие отмечается для ПГМГ-Х при концентрации 1–7 % [49].

Известна биоцидная композиция и метод ее производства [50]. Изобретение относится к биоцидной композиции, состоящей из одного или смеси компонентов, содержащих 3-йод-2-пропинилбутилкарбомат (IPBC), октилизотиозолинон (ОИТ), дийодометил-р-толилсульфон (DIMITS); биоцидов на основе триазина, таких как тербутрин, цибутрин и прометрин; азолов, или таких как пропиконазол, дифеноконазол, ципроконазол и тебуконазол; 2,2-дибромо-3-нитрилопропионамид (DBNPA) и 2-бромо-2-нитропропан-1,3-диол (бронопол), где соединение DBNPA подается в виде раствора в пропиленгликоле. Композицию получают путем смешивания ингредиентов. Состав добавляется в водный раствор и используется для подавления роста микроорганизмов.

В патенте [51] предлагается биоцидная двухкомпонентная смесь с усиленным фунгицидным действием, имеющая состав: двухкомпонентная смесь на основе триазола-ингибитора биосинтеза эргостерина (например, 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1Н-1,2,4-триазола (пропиконазол)) и 4,6-диметил-N-фенил-2-пиримидинамина (в качестве второго компонента) и растворитель. Разработана биоцидная композиция в виде концентрата-суспензии, которая содержит активное соединение тебуконазол, поверхностно-активные вещества, биоцид, стабилизаторы, пеногаситель и воду. Поверхностно-активное вещество представляет собой композицию из полиоксиэтилена эфира жирных спиртов, лигносульфонатов кальция, этиленгликоля и катионоактивного полимера.

Для защиты древесины [52] ее обрабатывают составом, содержащим измельченные частицы металла. В одном варианте композиция содержит дисперсии порошкообразного металла или соединения металла, в другом – неорганический компонент, содержащий металл или соединение металла, а также органические биоциды. В частности, водный состав для защиты древесины включает:

- биоцид и эффективное количество дисперсии в воде из порошкообразных частиц основного карбоната меди, карбоната меди или гидроксида меди с размером частиц от 0,001 до 25 мкм;

- один или более органических биоцидов, выбранных из группы, включающей тебуконазол, хлориды алкилдиметилбензиламмония и диметилдодecilламмония, карбонат диметилдодecilламмония и бикарбонат диметилдодecilламмония.

Применение реагента на основе тебуконазола и ПГМГ при дозировании в жидкие среды, распылении по поверхностям и/или окунании материалов в реагент позволяет обеспечить защиту от биокоррозии и биоразрушения на длительный срок.

Пример реагента из смеси биоцида и фунгицида описан в патенте [53]. Композиция содержит растворитель 4,4-диметил-1,3-диоксан, в качестве основы биоцида добавлены: по 5–30 % (по массе) тебуконазола и хлорида полигексаметиленгуанидина, а также 1–7 % (по массе) неионогенного поверхностно-активного вещества для диспергирования биологических отложений в воде и лучшей адсорбции на поверхности металлов и неметаллических материалов. Данный реагент отвечает основным технологическим требованиям, предъявляемым для реагентов, дозируемых в водонефтяные среды, – диспергирование в объеме воды, высокая адсорбционная способность к металлической и неметаллической поверхностям, длительный срок хранения, низкая температура застывания и другие.

Приобретение устойчивости бактерий к биоцидам

Приобретенная устойчивость к биоцидам известна для бактерий, хотя аналогичные механизмы характерны и для других прокариот и эукариот, таких как грибы и простейшие. Кроме того, предполагается, что приобретенные механизмы влияют на устойчивость вирусов к дезинфицирующим средствам. Например, изменения в структуре белков, связанных со структурами вирусных капсидов, могут приводить к образованию более устойчивых к нагреванию или химическим веществам структур [23]. Приобретенная

устойчивость может быть определена как генетическое изменение, при котором микроорганизм приобретает способность противостоять действию биоцида из-за мутации или генетического приобретения нуклеиновых кислот. Мутации определяются как специфические, стабильные изменения в генетическом материале микроорганизма, которые приводят к изменению заданной последовательности нуклеотидов, тогда как при приобретении устойчивости последовательность нуклеиновых кислот, определяющая этот механизм, внедряется в организм хозяина через плазмиды или транспозоны.

Примеры приобретенной устойчивости к биоцидам у бактерий приведены в таблице.

Примеры механизмов приобретенной устойчивости к биоцидам и биоцидным процессам

Тип	Механизм	Примеры
Мутация	Метаболизм липидов	Изменения жирнокислотного профиля клеточной стенки/мембраны у <i>Escherichiacoli</i> и золотистого <i>стафилококка</i> , приводящие к увеличению ингибирующей концентрации триклозана
	Экспрессия белка клеточной стенки	Снижение регуляции или мутации в различных белках порина, связанных со структурой внешней мембраны у <i>Escherichiacoli</i> (переносимость триклозана)
	Отток	Перепроизводство или усиление регуляции систем оттока у грамотрицательных бактерий, таких как <i>Escherichiacoli</i> и <i>Pseudomonas</i> , что приводит к повышенной переносимости биоцидов (например, триклозана, четвертичных аммониевых соединений и красителей) и антибиотиков (β -лактамов, тетрациклинов и фторхинолонов)
	Мутации активного сайта в еноилредуктазах, участвующих в биосинтезе жирных кислот	Устойчивость к триклозану (повышенные ингибирующие концентрации) и перекрестная устойчивость к изониазиду (антимикобактериальному антибиотику)
	Другие структурные изменения клеточной стенки	Устойчивость к хлоргексидину и четвертичным аммониевым соединениям у устойчивых к глутаральдегиду микобактерий <i>Pseudomonas stutzeri</i> (предположительно – из-за изменений углеводного обмена)
Получение через плазмиды или транспозоны	Отток	Экспрессия плазмид-ассоциированных генов у <i>стафилококка</i> с повышенным профилем толерантности к катионным биоцидам (четвертичным аммониевым соединениям и хлоргексидину), а также к некоторым антибиотикам (например, β -лактамам)
	Снижение накопления, включая отток и секвестрацию	Множественные механизмы толерантности к серебру и меди у грамотрицательных бактерий
	Изменение структуры клеточной стенки	Экспрессия гена в <i>Escherichiacoli</i> приводит к изменениям внешней мембраны и повышению толерантности к четвертичному аммониевому соединению
	Ферментативная деградация	Деградация толуола и фенола плазмидами при устойчивости <i>Pseudomonas</i> к ртути у грамотрицательных бактерий (ртутьредуктаза). Плазмиды, экспрессирующие формальдегиддегидрогеназу в бактериях <i>Serratia</i> и <i>Escherichiacoli</i>

В большинстве случаев микроорганизм остается чувствительным к биоциду при более высоких концентрациях, поэтому правильнее говорить о повышенной «толерантности» к биоциду. Они включают в себя усиление механизмов оттока и деградации ферментов, но в определенных ситуациях могут позволить микроорганизму выжить и расти в присутствии биоцида – например, при низких уровнях реагента. Однако в некоторых случаях один или несколько механизмов приобретенной устойчивости приводят к функциональной неэффективности биоцида при нормальных условиях применения и, следовательно, аналогичны устойчивости к антибиотикам или противомикробным препаратам. Примером может служить выделение устойчивых к глутаровому альдегиду микробактерий (например, *Mycobacterium chelonae*), которые могут выдерживать длительную инкубацию при концентрациях биоцида и времени воздействия, обычно используемых для дезинфекции, хотя точные механизмы действия требуют дальнейшего исследования.

Заключения

Таким образом, неправильное применение биоцидов и их повышенных доз (как способ преодоления феномена резистентности), а также их чрезмерное использование может иметь значительные экологические и экономические последствия. Эти меры могут привести к эволюционному отбору патогенов, невосприимчивых к основным доступным противомикробным препаратам [54], что в дальнейшем может отразиться и на процессах защиты от биодеструкции полимерных материалов, применяемых в авиационных изделиях. Соответственно, несмотря на существующее разнообразие биоцидных препаратов, для решения проблемы, связанной со способностью микроорганизмов адаптироваться, необходимо разрабатывать новые биоциды, а также методы их разумного подбора и способов применения.

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

Список источников

1. Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т., Светлов Д.А., Смирнов В.Ф., Богатов А.Д. Биоповреждения в космических аппаратах // Сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Композиционные материалы. Теория и практика». Пенза, 2015. С. 40–46.
2. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Яковенко Т.В., Николаев Е.В. Методы хранения микроорганизмов-деструкторов в коллекции ФГУП «ВИАМ» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-89-94.
3. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Николаев Е.В., Славин А.В. Механизмы микробиологической деструкции углеводородного топлива и других нефтепродуктов микромицетами (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 66–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-66-71.
4. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
6. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах // Труды ВИАМ. 2019. №7 (79). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.

7. Турова Т.П., Соколова Д.Ш., Назина Т.Н., Груздев Д.С., Лаптев А.Б. Филогенетическое разнообразие микробных сообществ с поверхности полиэтилентерефталатных материалов при экспозиции в водных средах // Микробиология. 2020. Т. 89. С. 99–110. DOI: 0.31857/S0026365620010152.
8. Аверина А.Е., Лаптев А.Б., Нестеров А.С., Сарваева Г.А., Николаев Е.В. Применение квантово-химических расчетов для оценки процессов старения полиэтилентерефталата при воздействии климата // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 3 (60). С. 47–56. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-47-56.
9. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 1. С. 25–26.
10. Williams J.F., Worley S.D. Process Hygiene. Types of Biocides // Encyclopedia of Food Microbiology. 1999. P. 1794–1801.
11. Ribeiro M., Simões L.C. Simões, M. Biocides // Encyclopedia of Microbiology. Fourth Edition. 2019. P. 478–490.
12. Wypych A., Wypych G. Databook of UV Stabilizers. 2nd Ed. Elsevier, 2020. 644 p.
13. Rossmore H.W. Biocides for metalworking lubricants and hydraulic fluids // Handbook of Biocide and Preservative Use / Ed. H.W Rossmore. Dordrecht: Springer, 1995. 52 p. DOI: 10.1007/978-94-011-1354-0_5.
14. Johannes T., Paulus M. Market Structure Scenarios in International Steam Coal Trade // The Energy Journal. 2012. Vol. 33. No. 3. P. 91–123. URL: <http://www.jstor.org/stable/23268095>. (дата обращения: 03.04.2023).
15. Fraise A.P., Maillard J.Y., Sattar S.A. Principles and practice of disinfection, preservation and sterilization. 5th Ed. Heidelberg: John Wiley & Sons, 2013. 606 p.
16. Keasler V.V., Paula R.D., Tidwell T. et al. Biocides overview and applications in petroleum microbiology // Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Production and Transmission. Woodhead Publishing Series in Energy, 2017. P. 539–562. DOI: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00023-1.
17. Finnegan E.J., Kovac K.A., Jaligot E. et al. The down-regulation of FLOWERING LOCUS C (FLC) expression in plants with low levels of DNA methylation and by vernalization occurs by distinct mechanisms // The Plant Journal. 2005. Vol. 44. Is. 3. P. 420–432. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2005.02541.x.
18. Kahrilas G.A., Blotevogel J., Corrin E.R., Borch T. Downhole transformation of the hydraulic fracturing fluid biocide glutaraldehyde: implications for flowback and produced water quality // Environmental Science & Technology. 2016. Vol. 50. P. 11414–11423. DOI: 10.1021/acs.est.6b02881.
19. Oliveira G.F., Rohde C., Garcia A.C. et al. Contributions of Dryland Forest (Caatinga) to Species Composition, Richness and Diversity of Drosophilidae // Neotropical Entomology. 2016. Vol. 45. P. 537–547. DOI: 10.1007/s13744-016-0406-x.
20. Rubio D., López-Galindo C., Casanueva J.F., Nebota E. Monitoring and assessment of an industrial antifouling treatment. Seasonal effects and influence of water velocity in an open once-through seawater cooling system // Applied Thermal Engineering. 2014. Vol. 67. Is. 1–2. P. 378–387. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.03.057.
21. Elumalai S.D., Shaw A.M., Pattillo D.A., Currey C.J., Rosentrater K.A., Xie K. Influence of UV treatment on the food safety status of a model aquaponics system // Water. 2017. Vol. 9. No. 1. P. 27. DOI: 10.3390/w9010027.
22. Jia R., Yang D., Al-Mahamedh H.H., Gu T. Electrochemical testing of biocide enhancement by a mixture of D-amino acids for the prevention of a corrosive biofilm consortium on carbon steel // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. Vol. 56. No. 27. P. 7640–7649. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01534.
23. Lenz R.W. Biodegradable Polymers // Advances in polymer science. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993. Vol. 107. P. 1–40.

24. Liu X. A Lightweight Database of Human Nonsynonymous SNPs and Their Functional Predictions // *Human Mutation*. 2011. Vol. 32. No. 8. P. 894–899. DOI: 10.1002/humu.21517.
25. Wu W., Pang X., Lin J. et al. Discovery of a new subgroup of sulfur dioxygenases and characterization of sulfur dioxygenases in the sulfur metabolic network of *Acidithiobacillus caldus* // *Public Library of Science*. 2017. Vol. 12. Is. 9. P. 1–23. DOI: 10.1371/journal.pone.0183668.
26. Farina R., Ehrhardt F., Bellocchi G., Chenu C. et al. C-MIP: An international model inter-comparison simulating organic carbon dynamics in bare fallow soils // *Abstracts of 6th International Symposium on Soil Organic Materials*. Harpenden. 2017. P. 24.
27. Kahrilas P.J., Bredenoord A.J., Fox M., Gyawali C.P., Roman S., Smout A.J.P.M. et al. The Chicago Classification of Esophageal Motility Disorders, v3.0. // *Journal of Neurogastroenterology and Motility*. 2015. Vol. 27. No. 2. P. 160–174. DOI: 10.1111/nmo.12477.
28. Kolodkin-Gal I., Romero D., Cao S. et al. D-amino acids trigger biofilm disassembly // *Science*. 2010. Vol. 328. P. 627–629. DOI: 10.1126/science.1188628.
29. Kao W.K., Frye M., Gagnon P. et al. D-amino acids do not inhibit biofilm formation // *Laryngoscope Investigative Otolaryngol*. 2017. Vol. 2. No. 2. P. 4–9. DOI: 10.1002/lio2.34.
30. Cava F., Lam H., De Pedro M.A., Waldor M.K. Emerging knowledge of regulatory roles of d-amino acids in bacteria // *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2011. Vol. 68. P. 817–831. DOI: 10.1007/s00018-010-0571-8.
31. Lam A. J., St-Pierre F., Gong Y. et al. Improving FRET dynamic range with bright green and red fluorescent proteins // *Nature Methods*. 2012. Vol. 9. P. 1005–1012. DOI: 10.1038/nmeth.2171.
32. Yang D., Jia R., Rahman H.B.A., Gu T. Preliminary Investigation of Utilization of a Cellulose-Based Polymer in Enhanced Oil Recovery by Oilfield Anaerobic Microbes and its Impact on Carbon Steel Corrosion // *Corrosion Journal*. 2020. Vol. 76. Is. 8. P. 766–772. DOI: 10.5006/3476.
33. Jia R., Li Y., Al-Mahamedh H.H., Gu T. Enhanced Biocide Treatments with D-amino Acid Mixtures against a Biofilm Consortium from a Water Cooling Tower // *Frontiers in Microbiology*. 2017. Vol. 8. Art. 1538. DOI: 10.3389/fmicb.2017.01538.
34. Jia R., Yang D., Xu D., Gu T. Mitigation of a nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm and anaerobic biocorrosion using ciprofloxacin enhanced by D-tyrosine // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. Art. 6946. DOI: 10.1038/s41598-017-07312-7.
35. Li Z., Yang J., Guo H. et al. Carbon Source Starvation of a Sulfate-Reducing Bacterium—Elevated MIC Deterioration of Tensile Strength and Strain of X80 Pipeline Steel // *Frontiers in Materials*. 2021. Vol. 8. Art. 794051. DOI: 10.3389/fmats.2021.794051.
36. Xu Z.P., Jin Y., Liu S. et al. Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 326. Is. 2. P. 522–529. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.06.062.
37. Xu W., Molino B.Z., Cheng F. et al. On Low-Concentration Inks Formulated by Nanocellulose Assisted with Gelatin Methacrylate (GelMA) for 3D Printing toward Wound Healing Application // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 8838–8848. DOI: 10.1021/acsami.8b21268.
38. Sánchez-Higueras C., Sotillos S., Castelli-GairHombria J. Common origin of insect trachea and endocrine organs from a segmentally repeated precursor // *Current Biology*. 2014. Vol. 24. Is. 1. P. 76–81. DOI: 10.1016/j.cub.2013.11.010.
39. Zilm P.S., Butnjeski V., Rossi-Fedele G., Kidd S.P. et al. D-amino acids reduce *Enterococcus faecalis* biofilms in vitro and in the presence of antimicrobials used for root canal treatment // *Public Library of Science*. 2017. Vol. 12. Is. 2. Art. e0170670. DOI: 10.1371/journal.pone.0170670.
40. Ou M., Ling J. Norspermidine changes the basic structure of *S. mutans* biofilm // *Molecular Medicine Reports*. 2016. Vol. 5. P. 210–220. DOI: 10.3892/mmr.2016.5979.
41. Qu S.X., Li H.P., Ma L., Song J.D. Insights into the evolution of chemoreceptor genes superfamily in *Tyrophagus putrescentiae* (Acari: Acaridae) // *Journal of Medical Entomology*. 2016. Vol. 53. Is. 4. P. 753–759. DOI: 10.1093/jme/tjv257.

42. Ortega A., Farah S., Tranque P. et al. Antimicrobial evaluation of quaternary ammonium polyethyleneimine nanoparticles against clinical isolates of pathogenic bacteria // IET Nanobiotechnology. 2015. Vol. 9. Is. 6. P. 342–348. DOI: 10.1049/iet-nbt.2014.0078.
43. Shi J., Long C., Li A. Selective reduction of nitrate into nitrogen using Fe–Pd bimetallic nanoparticle supported on chelating resin at near-neutral pH // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 286. P. 408–415. DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.054.
44. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. М.: Недра, 1966. 178 с.
45. Кузнецов С.И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. М.: АН СССР, 1952. 300 с.
46. Поляков А. Анализ состава антисептика. URL: <https://nobel-group.by/tag/disinfection/> (дата обращения: 15.03.2023).
47. Биоцидный препарат и способ биоцидной обработки поверхности: пат. 2 287348 С2 Рос. Федерация; заявл. 23.12.04; опубл. 20.11.06.
48. Фосфат полигексаметиленгуанидина, обладающий противоопухолевой активностью: а. с. SU 944290; заявл. 16.01.81; опубл. 23.03.86.
49. Средство для защиты древесины: а. с. SU 1698061, заявл. 31.01.90; опубл. 15.12.91.
50. Stable, Low Voc, Low Viscous Biocidal Formulations and Method Of Making Such Formulations: пат. US 2010/286217 (A1); appl. 02.12.08; publ. 11.11.10.
51. Fungicidal mixtures based on triazole fungicides and 4,6-dimethyl-N-phenyl-2-pyrimidinamine: пат. EP 0556157 A1; appl. 04.02.93; publ. 18.08.93.
52. Micronized wood preservative formulations: пат. US 7674481 B2; appl. 09.04.04; publ. 09.03.10.
53. Biocidal Compound Containing 4,5-Dichloro-2-Cyclohexyl-3-Isotiazolone and Certain Kind of Commercially Available Biocide: пат. JPH 0558817 (A); appl. 10.12.91; publ. 09.03.93.
54. Taylor C.J., Bain L.A., Richardson D.J. et al. Construction of a whole-cell genereporter for the Xuroescent bioassay of nitrate // Analytical Biochemistry. 2014. Vol. 328. Is. 1. P. 60–66. DOI: 10.1016/j.ab.2004.01.013.

References

1. Kablov E.N., Erofeev V.T., Svetlov D.A., Smirnov V.F., Bogatov A.D. Biodamages in spacecraft. *Reports of Int. Sci.-tech. Conf. «Composite materials. Theory and practice»*. Penza, 2015, pp. 40–46.
2. Krivushina A.A., Bobyрева T.V., Yakovenko T.V., Nikolaev E.V. Methods of microorganisms-destructors storage in FSUE «VIAM» collection (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, No. 3 (56), pp. 89–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-89-94.
3. Krivushina A.A., Bobyрева T.V., Nikolaev E.V., Slavin A.V. Mechanisms of hydrocarbon fuel and other petroleum products destruction by micromycetes (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 66–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-66-71.
4. Laptev A.B., Nikolayev E.V., Kolpachkov E.D. Thermodynamic characteristics of aging of polymeric composite materials under conditions of real exploitation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
5. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatics 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.
6. Laptev A.B., Nikolaev E.V., Kurshev E.V., Goryashnik Yu.S. Features of biodegradation of thermoplastics based on polyesters in different climatic zones. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 19, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91.
7. Turova T.P., Sokolova D.Sh., Nazina T.N., Gruzdev D.S., Laptev A.B. Phylogenetic diversity of microbial communities from the surface of polyethylene terephthalate materials during exposure to aquatic environments. *Mikrobiologiya*, 2020, vol. 89, pp. 99–110. DOI: 0.31857/S0026365620010152

8. Averina A.E., Laptev A.B., Nesterov A.S., Sarvaeva G.A., Nikolaev E.V. Application of quantum-chemical calculations to evaluate the aging processes of polyethylene terephthalate under the influence of climate. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 47–56. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-47-56.
9. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 5 vols. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, vol. 1, pp. 25–26.
10. Williams J.F., Worley S.D. Process Hygiene. Types of Biocides. *Encyclopedia of Food Microbiology*, 1999, pp. 1794–1801.
11. Ribeiro M., Simões L.C. Simões, M. Biocides. *Encyclopedia of Microbiology*. Fourth Edition. 2019, pp. 478–490.
12. Wypych A., Wypych G. *Databook of UV Stabilizers*. 2nd ed. Elsevier, 2020, 644 p.
13. Rossmore H.W. Biocides for metalworking lubricants and hydraulic fluids. *Handbook of Biocide and Preservative Use*. Ed. H.W Rossmore. Dordrecht: Springer, 1995, 52 p. DOI: 10.1007/978-94-011-1354-0_5.
14. Johannes T., Paulus M. Market Structure Scenarios in International Steam Coal Trade. *The Energy Journal*, 2012, vol. 33, no. 3, pp. 91–123. Available at: <http://www.jstor.org/stable/23268095> (accessed: April 03, 2023).
15. Fraise A.P., Maillard J.Y., Sattar S.A. *Principles and practice of disinfection, preservation and sterilization*. 5th Ed. Heidelberg: John Wiley & Sons, 2013, 606 p.
16. Keasler V.V., Paula R.D., Tidwell T. et al. Biocides overview and applications in petroleum microbiology. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Production and Transmission*. Woodhead Publishing Series in Energy, 2017, pp. 539–562. DOI: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00023-1.
17. Finnegan E.J., Kovac K.A., Jaligot E. et al. The down-regulation of FLOWERING LOCUS C (FLC) expression in plants with low levels of DNA methylation and by vernalization occurs by distinct mechanisms. *The Plant Journal*. 2005, vol. 44, is. 3, pp. 420–432. DOI: 10.1111/j.1365-313X.2005.02541.x.
18. Kahrilas G.A., Blotvogel J., Corrin E.R., Borch T. Downhole transformation of the hydraulic fracturing fluid biocide glutaraldehyde: implications for flowback and produced water quality. *Environmental Science & Technology*, 2016, vol. 50, pp. 11414–11423. DOI: 10.1021/acs.est.6b02881.
19. Oliveira G.F., Rohde C., Garcia A.C. et al. Contributions of Dryland Forest (Caatinga) to Species Composition, Richness and Diversity of Drosophilidae. *Neotropical Entomology*, 2016, vol. 45, pp. 537–547. DOI: 10.1007/s13744-016-0406-x.
20. Rubio D., López-Galindo C., Casanueva J.F., Nebota E. Monitoring and assessment of an industrial antifouling treatment. Seasonal effects and influence of water velocity in an open once-through seawater cooling system. *Applied Thermal Engineering*, 2014, vol. 67, is. 1–2, pp. 378–387. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.03.057.
21. Elumalai S.D., Shaw A.M., Pattillo D.A., Currey C.J., Rosentrater K.A., Xie K. Influence of UV treatment on the food safety status of a model aquaponics system. *Water*, 2017, vol. 9, no. 1, p. 27. DOI: 10.3390/w9010027.
22. Jia R., Yang D., Al-Mahamedh H.H., Gu T. Electrochemical testing of biocide enhancement by a mixture of D-amino acids for the prevention of a corrosive biofilm consortium on carbon steel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, vol. 56, no. 27, pp. 7640–7649. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01534.
23. Lenz R.W. Biodegradable Polymers. *Advances in polymer science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993, vol. 107, pp. 1–40.
24. Liu X. A Lightweight Database of Human Nonsynonymous SNPs and Their Functional Predictions. *Human Mutation*, 2011, vol. 32, no. 8, pp. 894–899. DOI: 10.1002/humu.21517.
25. Wu W., Pang X., Lin J. et al. Discovery of a new subgroup of sulfur dioxygenases and characterization of sulfur dioxygenases in the sulfur metabolic network of *Acidithiobacillus caldus*. *Public Library of Science*, 2017, vol. 12, is. 9, pp. 1–23. DOI: 10.1371/journal.pone.0183668.

26. Farina R., Ehrhardt F., Bellocchi G., Chenu C. et al. C-MIP: An international model inter-comparison simulating organic carbon dynamics in bare fallow soils. *Abstracts of 6th International Symposium on Soil Organic Materials*. Harpenden, 2017, p. 24.
27. Kahrilas P.J., Bredenoord A.J., Fox M., Gyawali C.P., Roman S., Smout A.J.P.M. et al. The Chicago Classification of Esophageal Motility Disorders, v3.0. *Journal of Neurogastroenterology and Motility*. 2015, vol. 27, no. 2, pp. 160–174. DOI: 10.1111/nmo.12477.
28. Kolodkin-Gal I., Romero D., Cao S. et al. D-amino acids trigger biofilm disassembly. *Science*, 2010, vol. 328, pp. 627–629. DOI: 10.1126/science.1188628.
29. Kao W.K., Frye M., Gagnon P. et al. D-amino acids do not inhibit biofilm formation. *Laryngoscope Investigative Otolaryngol*, 2017, vol. 2, no. 2, pp. 4–9. DOI: 10.1002/lio2.34.
30. Cava F., Lam H., De Pedro M.A., Waldor M.K. Emerging knowledge of regulatory roles of d-amino acids in bacteria. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 2011, vol. 68, pp. 817–831. DOI: 10.1007/s00018-010-0571-8.
31. Lam A. J., St-Pierre F., Gong Y. et al. Improving FRET dynamic range with bright green and red fluorescent proteins. *Nature Methods*, 2012, vol. 9, pp. 1005–1012. DOI: 10.1038/nmeth.2171.
32. Yang D., Jia R., Rahman H.B.A., Gu T. Preliminary Investigation of Utilization of a Cellulose-Based Polymer in Enhanced Oil Recovery by Oilfield Anaerobic Microbes and its Impact on Carbon Steel Corrosion. *Corrosion Journal*, 2020, vol. 76, is. 8, pp. 766–772. DOI: 10.5006/3476.
33. Jia R., Li Y., Al-Mahamedh H.H., Gu T. Enhanced Biocide Treatments with D-amino Acid Mixtures against a Biofilm Consortium from a Water Cooling Tower. *Frontiers in Microbiology*, 2017, vol. 8, art. 1538. DOI: 10.3389/fmicb.2017.01538.
34. Jia R., Yang D., Xu D., Gu T. Mitigation of a nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm and anaerobic biocorrosion using ciprofloxacin enhanced by D-tyrosine. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, art. 6946. DOI: 10.1038/s41598-017-07312-7.
35. Li Z., Yang J., Guo H. et al. Carbon Source Starvation of a Sulfate-Reducing Bacterium–Elevated MIC Deterioration of Tensile Strength and Strain of X80 Pipeline Steel. *Frontiers in Materials*, 2021, vol. 8, art. 794051. DOI: 10.3389/fmats.2021.794051.
36. Xu Z.P., Jin Y., Liu S. et al. Surface charging of layered double hydroxides during dynamic interactions of anions at the interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 326, is. 2, pp. 522–529. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.06.062.
37. Xu W., Molino B.Z., Cheng F. et al. On Low-Concentration Inks Formulated by Nanocellulose Assisted with Gelatin Methacrylate (GelMA) for 3D Printing toward Wound Healing Application// *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 11, pp. 8838–8848. DOI: 10.1021/acsami.8b21268.
38. Sánchez-Higueras C., Sotillos S., Castelli-GairHombria J. Common origin of insect trachea and endocrine organs from a segmentally repeated precursor. *Current Biology*, 2014, vol. 24, is. 1, pp. 76–81. DOI: 10.1016/j.cub.2013.11.010.
39. Zilm P.S., Butnejski V., Rossi-Fedele G., Kidd S.P. et al. D-amino acids reduce *Enterococcus faecalis* biofilms in vitro and in the presence of antimicrobials used for root canal treatment. *Public Library of Science*, 2017, vol. 12, is. 2, art. e0170670. DOI: 10.1371/journal.pone.0170670.
40. Ou M., Ling J. Norspermidine changes the basic structure of *S. mutans* biofilm. *Molecular Medicine Reports*, 2016, vol. 5, pp. 210–220. DOI: 10.3892/mmr.2016.5979.
41. Qu S.X., Li H.P., Ma L., Song J.D. Insights into the evolution of chemoreceptor genes superfamily in *Tyrophagus putrescentiae* (Acari: Acaridae). *Journal of Medical Entomology*, 2016, vol. 53, is. 4, pp. 753–759. DOI: 10.1093/jme/tjv257.
42. Ortega A., Farah S., Tranque P. et al. Antimicrobial evaluation of quaternary ammonium polyethyleneimine nanoparticles against clinical isolates of pathogenic bacteria. *IET Nanobiotechnology*, 2015, vol. 9, is. 6, pp. 342–348. DOI: 10.1049/iet-nbt.2014.0078.
43. Shi J., Long C., Li A. Selective reduction of nitrate into nitrogen using Fe–Pd bimetallic nanoparticle supported on chelating resin at near-neutral pH. *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 286, pp. 408–415. DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.054.
44. Gonik A.A. *Hydrogen sulfide corrosion and measures to prevent it*. Moscow: Nedra, 1966, 178 p.

45. Kuznetsov S.I. *The role of microorganisms in the cycle of substances in lakes*. Moscow: AN SSSR, 1952, 300 p.
46. Polyakov A. *Analysis of the composition of the antiseptic*. Available at: <https://nobel-group.by/tag/disinfection/> (accessed: March 15, 2023).
47. Biocidal preparation and method of biocidal surface treatment: pat. 2 287348 C2 Rus. Federation; appl. 23.12.04; publ. 20.11.06.
48. *Polyhexamethyleneguanidine phosphate with antitumor activity*: certificate of authorship SU 944290; appl. 16.01.81; publ. 23.03.86.
49. *Wood preservative*: certificate of authorship SU 1698061, appl. 31.01.90; publ. 15.12.91.
50. *Stable, Low Voc, Low Viscous Biocidal Formulations and Method Of Making Such Formulations*: pat. US 2010/286217 (A1); appl. 02.12.08; publ. 11.11.10.
51. *Fungicidal mixtures based on triazole fungicides and 4,6-dimethyl-N-phenyl-2-pyrimidinamine*: pat. EP 0556157 A1; appl. 04.02.93; publ. 18.08.93.
52. *Micronized wood preservative formulations*: pat. US 7674481 B2; appl. 09.04.04; publ. 09.03.10.
53. *Biocidal Compound Containing 4,5-Dichloro-2-Cyclohexyl-3-Isothiazolone and Certain Kind of Commercially Available Biocide*: pat. JPH 0558817 (A); appl. 10.12.91; publ. 09.03.93.
54. Taylor C.J., Bain L.A., Richardson D.J. et al. Construction of a whole-cell genereporter for the Xuorescent bioassay of nitrate. *Analytical Biochemistry*, 2014, vol. 328, is. 1, pp. 60–66. DOI: 10.1016/j.ab.2004.01.013.

Информация об авторах

Кравченко Наталья Геннадьевна, ведущий инженер, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Щекин Виталий Константинович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лаптев Анатолий Борисович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кривушина Анастасия Александровна, старший научный сотрудник, к.б.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Natalya G. Kravchenko, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vitaly K. Shchekin, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anatoly B. Laptev, Chief Researcher, Doctor of Sciences(Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia A. Krivushina, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Bio.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 12.05.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.05.2023.

The article was submitted 12.05.2023; approved and accepted for publication after reviewing 16.05.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-138-148

ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНКИ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ К БИОДЕСТРУКЦИИ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Часть 1. Разрушение полимерных материалов в природных средах, выбор штаммов бактерий, питательные среды и условия культивирования

В.Ю. Ермишев¹, А.Б. Лаптев¹, В.О. Старцев¹

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

Аннотация. Описаны этапы биодеструкции в окружающей среде синтетических углеводородов, имеющих полимерную структуру. Отдельное внимание уделено подбору бактериальных штаммов и питательных сред для проведения испытаний соответствующих материалов в лаборатории. Показана роль микроорганизмов в получении ферментных препаратов с указанием классов ферментов, функционально значимых в процессах разрушения материалов. Представлены сведения о параметрах и условиях лабораторных экспериментов с участием бактериальных штаммов, у которых предполагается наличие фенотипа биодеструктора.

Ключевые слова: биодеструкция, бактериальные штаммы, питательные среды, синтетические полимерные материалы, ферментные препараты, биотехнологии

Для цитирования: Ермишев В.Ю., Лаптев А.Б., Старцев В.О. Особенности оценки стойкости полимерных материалов к биодеструкции в лабораторных условиях. Часть 1. Разрушение полимерных материалов в природных средах, выбор штаммов бактерий, питательные среды и условия культивирования // Труды ВИАМ. 2023. № 7 (125). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-138-148.

Scientific article

PECULIARITIES OF ASSESSING THE RESISTANCE OF POLYMERIC MATERIALS TO BIODEGRADATION IN LABORATORY CONDITIONS

Part 1. Degradation of polymeric materials in natural environments, selection of bacterial strains, nutrient media and cultivation conditions

V.Yu. Ermishev¹, A.B. Laptev¹, V.O. Startsev¹

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

Abstract. Describes the stages of biodegradation in the environment of synthetic hydrocarbons having a polymeric structure. Special attention is paid to the selection of bacterial strains and nutrient media for testing the relevant materials in the laboratory. The role of microorganisms in the production of enzyme preparations is shown, indicating the classes of enzymes that are functionally significant in the processes of destruction of materials. Information about the parameters and conditions of laboratory experiments involving bacterial strains, which are assumed to have a biodestructor phenotype, is presented.

Keywords: biodegradation, bacterial strains, nutrient media, synthetic polymeric materials, enzyme preparations, biotechnologies

For citation: Ermishev V.Yu., Laptev A.B., Startsev V.O. Peculiarities of assessing the resistance of polymeric materials to biodegradation in laboratory conditions. Part 1. Degradation of polymeric materials in natural environments, selection of bacterial strains, nutrient media and cultivation conditions. *Trudy VIAM*, 2023, no. 7 (125), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-7-138-148.

Введение

В настоящее время во всех областях деятельности – в промышленности, на транспорте, в быту и сельском хозяйстве [1] – заметно постоянное движение современной цивилизации «из века железного в век пластиковый» [2]. Разработаны и внедрены в производство материалы на полимерной основе, индифферентные к воздействию природных, промышленных и химически активных сред. Высокая стойкость полимерных материалов к воздействию окружающей среды создает сложности при их переработке и утилизации. Основными загрязнителями окружающей среды являются упаковочные полимерные материалы, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полистирол.

Среди всего многообразия микроорганизмов найдена единственная бактерия *Ideonella sakaiensis*, которая напрямую разлагает ПЭТ на терефталевую кислоту и этиленгликоль [3]. Данные штаммы микроорганизмов-биодеструкторов могут эффективно применяться при переработке и утилизации ПЭТ на основе экологически чистой эффективной биотехнологии [4–6].

Процесс биодеструкции имеет достаточно сложный механизм, который во многом определяется видами микроорганизмов, условиями окружающей среды и собственно составом материала. Бактерии создают на поверхности биопленки, которые обеспечивают защиту клеток от внешнего воздействия ультрафиолета (УФ), радиации, высокой минерализации, ядов и антибиотиков [5, 6].

Для разработки методов оценки биодеструкции различных материалов ускоренными лабораторными методами необходимо обеспечить условия экспонирования образцов в питательных средах, наиболее приближенных по составу к природным, но значительно ускоряющим рост микроорганизмов [6–8].

Цель первой части обзора – определение подходов к разработке составов питательных сред и условий экспонирования образцов полимерных материалов для лабораторного исследования процесса биологической деструкции.

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

Фазы разрушения полимерных материалов в природных средах

Разрушение синтетических полимеров представляет собой необратимый процесс, приводящий к значительному изменению структуры материала. Обычно этому предшествует изменение также и свойств материала – например, его механической прочности и целостности, молекулярной массы и т. д. [9].

Степень деградации материала зависит от условий окружающей среды и продолжительности воздействия. Когда совокупная энергия воздействий внешней среды на участок поверхности материала начинает соответствовать энергии химических связей полимерных молекул материала, происходит их разрыв и, как следствие, начало процесса деструкции [10].

В общем виде длительный процесс разрушения материалов в окружающей среде можно описать и другими смысловыми терминами – дезинтеграция и минерализация [9].

Начальная фаза процесса дезинтеграции в значительной степени связана с ухудшением физических и/или химических свойств материала – например, таких как обесцвечивание, охрупчивание, и как результат – начало фрагментации с появлением

частей материала размером не более 20 мкм. Минерализация – это окончательное преобразование пластиковых фрагментов в молекулярные формы, которые уже могут утилизироваться микроорганизмами с получением конечных продуктов метаболизма в виде диоксида углерода, воды и метана (рис. 1) [11].



Рис. 1. Фазы дезинтеграции, фрагментации, минерализации и ассимиляции при биоразрушении полимерных материалов в окружающей среде

Скорость деструкции полимеров

Как упоминалось ранее, при деструкции одним из ключевых факторов является длительность процесса разрушения материала. Скорость деструкции полимера во многом определяется молекулярным составом и кристаллической структурой органических молекул, из которых состоит материал. В данном случае подразумевается именно основа полимер-органического материала без учета защитных покрытий. Вторым условием, влияющим на скорость разрушения, является интенсивность и частота воздействия определенных внешних факторов [12].

Этап, определяющий время, за которое в процессе деградации происходят первые необратимые изменения физико-химических свойств материала, именуют начальной

фазой, также известной как лаг-фаза. Это справедливо как для традиционных полимеров с высокой степенью кристалличности, так и для биоразлагаемых полимеров (БРП). Поэтому основным условием при разработке БРП является ускорение процесса деградации, а именно – в его начальной фазе [13].

Для БРП скорость деградации может значительно увеличиваться благодаря присутствию в его составе легко разлагаемых компонентов, таких как крахмал или гидролизующие группы – например, сложные полиэферы, полиангидриды или полиамиды. Эти соединения поглощают влагу из среды и способствуют гидролитическому расщеплению полимерных цепей под действием химических агентов или ферментов [11]. Другой подход – добавление активных компонентов, например использование светочувствительных добавок. Под воздействием УФ-излучения у этих добавок высвобождаются свободные радикалы, которые случайным образом атакуют и разрушают полимерные связи, что приводит к образованию продуктов с более низкой молекулярной массой [14]. В случае биodeградации разрыв полимерных связей обусловлен действием ферментов, живых организмов и/или продуктов их секреции. Биодеструкция может происходить как вне клеток – экзобиodeградация, так и внутри клеток – эндобиodeградация или, в конечном счете, посредством комбинации этих двух механизмов. На скорость процесса сильно влияет количество и разновидность доступных микроорганизмов и их микробная активность, которая может зависеть от температуры, влажности, pH, соотношения C/N-атомов в полимере и присутствия доступного кислорода в среде [15]. Например, продолжительность полного разрушения БРП при захоронении в компосте обычно составляет 6 мес. У полимерных материалов, которые разработаны без учета возможности биоразложения, частичная деструкция в окружающей среде может занимать годы или даже десятки лет [10]. В соответствии с большим количеством проведенных исследований установлено, что основным агентом биодеструкции являются ферменты. Данный тип белков синтезируется в бактериальных и грибных клетках в соответствии с типом субстрата.

Биodeградация полимерных материалов в лабораторных условиях

Максимальная скорость деградации БРП с участием микроорганизмов может быть достигнута только путем создания условий, при которых жизнеспособные клетки смогут максимально быстро начать использовать материал в качестве питательного субстрата или источника углерода. Такие условия наилучшим образом можно воспроизвести в лаборатории с применением специализированных питательных сред и оборудования. Как упоминалось ранее, отличительной особенностью БРП является способность к гидратации, в результате чего достигается высокий уровень биодеструкции в водных средах. Например, высокая скорость биодеструкции порошкового крахмала в модельных экспериментах (~40 % массы образца за 7 дней) обусловлена образованием коллоидного раствора в воде, за счет чего активнее проходит гидролиз гликозидных связей ферментными системами бактерий с высвобождением декстринов и быстро метаболизируемой глюкозы [16]. При этом нерастворимые в воде БРП (такие как некоторые полиэферы) обладают в десятки раз меньшим уровнем биодеструкции в тех же условиях – например, поликапролактон, несмотря на высокую гигроскопичность, теряет лишь 2,39 % массы за те же 7 дней [17]. Это существенно влияет на физические размеры материала, плотность упаковки молекул полимера и возможность формирования водородных связей в водной среде за счет свободных гидрофильных групп. По этой причине гидрофобные БРП перед измерением скорости биодеструкции предварительно обрабатывают органическими растворителями (например, хлороформом) для снижения плотности материала и увеличения гидратации полимерного матрикса [18].

Выбор бактериальных культур для проведения испытаний биоразлагаемости полимерных материалов проводят, основываясь на ранее проведенных исследованиях, либо предварительным изучением фенотипа выбранных штаммов бактерий с целью установления потенциальной возможности штамма микроорганизма использовать тот или иной полимер-органический материал в качестве питательного субстрата. Причем, выбор может не ограничиваться каким-то конкретным бактериальным штаммом. Например, можно использовать консорциум штаммов микроорганизмов, получаемый из естественных природных сообществ, таких как почва, морская вода, промышленные стоки и др. Как показывают многочисленные исследования, связанные с поиском и идентификацией бактериальных штаммов-биодеструкторов в окружающей среде, большая часть таких микроорганизмов относится к родам *Pseudomonas* и *Bacillus* [12, 19].

Для подтверждения этого тезиса авторами данной статьи проведен анализ штаммов Всероссийской коллекции микроорганизмов с выборкой по штаммам, способным использовать в качестве источника углерода различные продукты нефтепереработки или их производные, накапливающиеся в окружающей среде (рис. 2).

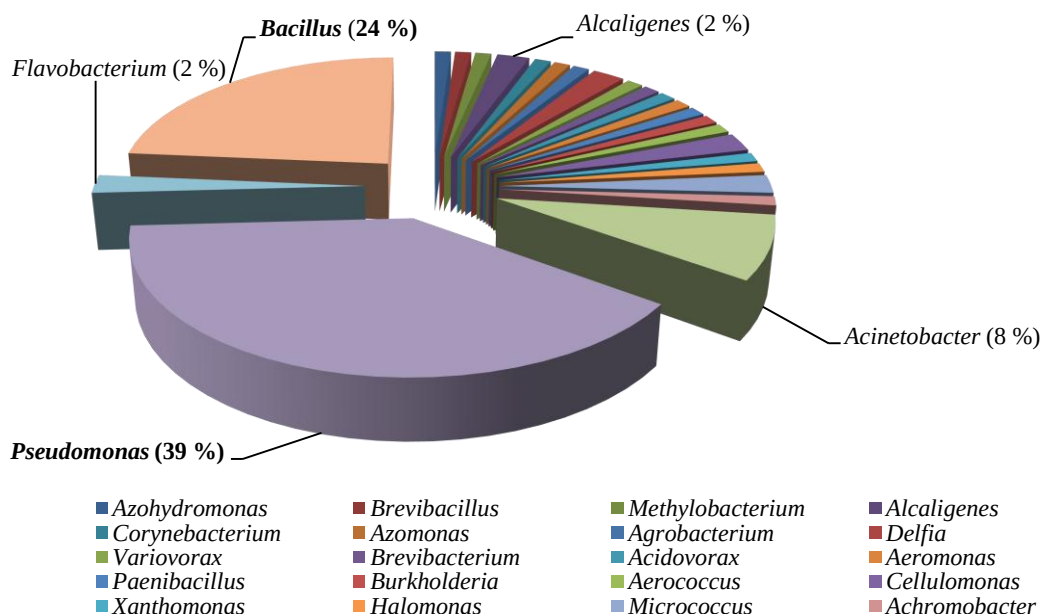


Рис. 2. Анализ Всероссийской коллекции микроорганизмов штаммов-деструкторов (<http://www.vkm.ru/strains>)

Особенности питательных сред для культивирования микроорганизмов

Для строительства клеток и реализации всех процессов жизнедеятельности живые организмы нуждаются в макро- (Н, О, С, К, N, Ca, P, Mg, S, Fe) и микроэлементах (Na, B, Si, Cl, Mn, Mo, Se, Zn, Cu, Co, Ni, V, W).

Наличие приведенных химических элементов позволяет обеспечить основные биохимические реакции в клетке, в том числе и выработку белков, многие из которых обладают ферментативной активностью. В результате при минерализации материала клетки выделяют различные ферменты (белки) необходимые для перевода полимерной основы материала в метаболически значимые субстраты [15].

Методы культивирования на твердых и жидких питательных средах с точки зрения исследования биодеструкции полимерных материалов имеют ряд недостатков, так как лабораторные среды существенно отличаются по составу от природных. Наиболее

важным отличием является высокая концентрация органических компонентов, которые, во-первых, могут разрушать полимерные материалы даже без воздействия микроорганизмов, во-вторых – это более доступный источник углерода, чем исследуемый полимер. Для устранения эффекта влияния питательной среды на результаты теста, среда должна иметь минимальное, но достаточное количество питательных веществ.

Для выделения штаммов бактерий, способных к биодеструкции тех или иных полимер-органических материалов, применяют питательные среды, учитывающие физиологические особенности соответствующих микроорганизмов. В основе такой среды – буферная система, минеральные соли, источник аминокислот, дополнительно может использоваться также источник неорганического азота и набор микроэлементов. В таблице приведены примеры питательных сред, применяемых для испытаний БРП-материалов в присутствии соответствующих микроорганизмов [17, 20, 21].

Питательные среды для культивирования микроорганизмов

Полимер	Компоненты питательной среды	Культура микроорганизмов
Хитозан	[KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , MgSO_4 , NaCl , CaCl_2 , дрожжевой экстракт]; pH = 6,6	<i>Bacillus alvei</i> [20]
Поливиниловый спирт	[K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , MgSO_4 , NH_4NO_3 , NaCl , FeSO_4 , дрожжевой экстракт, MnSO_4 , CuCl_2 , H_3BO_3 , CoCl_2 , ZnCl_2]; pH = 7,1	<i>Pseudomonas</i> , <i>Sphingomonas</i> , <i>Alcaligenes</i> , <i>Bacillus</i> [21]
Поликапролактон, полипропиленкарбонат, полилактат	[K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaCl , FeSO_4 , дрожжевой экстракт, MnSO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2WO_4]; pH = 7,1	Лабораторная культура микроорганизмов из почвы [17]

Пример имитации условий естественной почвы. Образцы материалов помещают в плодородную почву – типа чернозема, суглинка. Почву в процессе экспозиции образцов термостатируют и поддерживают постоянное значение влажности. Интенсивность биодеструкции образцов в виде пластин или пленок может быть оценена визуально, по изменению массы или по различным физико-химическим характеристикам образца и поверхности. Можно также оценить изменение состава почвы, содержания и видов микроорганизмов и др.

Использование микроорганизмов в биопроцессах

Микроорганизмы с началом научно-технической революции перестали быть объектом только фундаментальных исследований, не имеющих какого-либо прикладного значения. При этом задолго до осознания способности микроорганизмов к ферментации, бактерии использовались при получении из молока разнообразных молочнокислых продуктов. В настоящее время известно, что в основе процессов сквашивания молока находятся многочисленные виды и штаммы бактерий родов *Lactococcus* и *Lactobacillus*, которые используются в виде готовых заквасок для пищевой промышленности [22]. В таком биопроцессе (ферментации) питательной средой и одновременно материалом для молочнокислых бактерий является собственно молоко. Это хороший пример биодеструкции, основанной на эволюции штаммов бифидобактерий в результате развития живодноводства.

Другой тип биопроцессов предполагает использование микроорганизмов в качестве биофабрики при производстве субстанций. К таким субстанциям могут быть отнесены белки, в том числе ферменты, биологически активные соединения (аминокислоты, гормоны, витамины и др.) и компоненты синтетических топлив, например, спирты.

Существенным отличием такого рода биопроцессов является использование продуктов ферментации отдельно, т. е. после проведения соответствующей хроматографической очистки полученных соединений от компонентов питательной среды и бактериальных продуцентов.

Для получения таким способом экономически значимых количеств нужных субстанций необходимо создать оптимальные условия для культивирования микробиальных продуцентов. Для решения этой задачи и разработаны биореакторы или ферментеры. В общем виде типичный биореактор состоит из металлического или стеклянного сосуда определенного объема для размещения питательной среды с культурой микроорганизмов, имеющий места для установки лопастных перемешивателей, трубок для подачи питательных веществ и отвода среды с наработанными продуктами, кислорода и углекислого газа, а также места установки датчиков pH-среды, температуры и концентрации CO₂. В XXI веке ферментеры превратились в сложные компьютеризированные системы, позволяющие в автоматическом режиме поддерживать жизнедеятельность культуры микроорганизмов неограниченно долгое время при наличии бесперебойной подачи электроэнергии и свежей питательной среды [23].

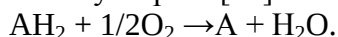
В качестве культуры продуцентов могут использоваться природные штаммы, обладающие уникальной способностью к избыточному синтезу конкретных органических соединений, либо лабораторные штаммы, полученные генно-инженерным способом.

Применительно к биодеструкции может представлять интерес, например, экологически нейтральная утилизация полимерных материалов с помощью ферментных препаратов, полученных в результате ферментации микроорганизмов.

Одними из наиболее перспективных ферментов, способных разлагать ксенобиотики, являются оксигеназы, представляющие собой обширный класс ферментов, в котором можно выделить два основных подкласса – монооксигеназы и диоксигеназы.

Монооксигеназы включают один атом кислорода в субстрат и восстанавливают другой атом кислорода до воды, тогда как диоксигеназы включают в субстрат оба атома молекулярного кислорода. Диоксигеназы участвуют преимущественно в деградации ароматических соединений [24].

Другой класс ферментов – оксидоредуктазы, напротив, используют молекулярный кислород для переноса атомов с субстрата [25]:



В качестве примера ферментного препарата оксидоредуктазы, полученного путем ферментации, можно отметить лакказы. Лакказа (кислород оксидоредуктаза (ЕС 1.10.3.2)) представляет значительный биотехнологический интерес, поскольку этот фермент можно нарабатывать в биопроцессе и использовать во многих экологических целях [25, 26]. Для наработки препарата лакказы в биореакторе используют, например, культуру гриба белой гнили *Trametes hirsuta* с выходом конечного продукта до 20 ед. активности/г глюкозы или до 19 000 ед. активности/л культуры [26]. В качестве продуцентов лакказы могут выступать также филаментные грибы, такие как *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Trichoderma reesei* и др. [26]. Лакказа является коммерчески доступным ферментом, один из патентов принадлежит компании Novozymes (www.novozymes.com).

Заключения

При осуществлении экспериментов по биодеструкции полимерных материалов необходимо учитывать такие факторы, как изменчивость состава питательной среды во времени, pH и окислительно-восстановительный потенциал, а также влияние искусственной среды на материал и минимизацию этого влияния. При составлении набора

питательных веществ необходимо учитывать состав и потребности не столько живой клетки бактерии (гриба), сколько потребности организмов для синтеза целевых ферментов.

Наиболее оптимальной питательной средой для исследования биодеструкции может являться обедненная по содержанию углерода жидкая среда с постоянным дозированием дополнительных компонентов.

При исследовании биодеструкции полимеров визуальными методами материалы лучше изучать в виде тонких пленок или нитей, размеры которых по толщине сравнимы с глубиной поражения: 0,1–0,5 мм.

Для постоянного притока питательных веществ к микроорганизмам, расположенным на поверхности материала, необходимо постоянное перемешивание среды либо магнитной мешалкой, либо аэрацией (воздухом – для оценки воздействия аэробных бактерий и инертным газом – для оценки действия анаэробных бактерий).

Для воздействия на материалы с целью кратного увеличения скорости их разрушения или модификации можно использовать ферментные препараты, получаемые в результате длительного наращивания в биореакторах культур микроорганизмов соответствующих ферментов.

Список источников

1. Birbilis N., Cavanaugh M., Buchheit R. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651 // *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48. P. 4202–4215. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.02.007.
2. Zhang B., Patlolla V.R., Chiao D. Galvanic corrosion of Al/Cu meshes with carbon fibers and graphene and ITO-based nanocomposite coatings as alternative approaches for lightning strikes // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2013. Vol. 67. P. 1317–1323. DOI: 10.1007/s00170-012-4568-3.
3. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T. et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) // *Science*. 2016. Vol. 353. P. 759–759. DOI: 10.1126/science.aad6359.
4. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным воздействием 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: 29.03.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
6. 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.
7. Кривушина А.А., Терехов И.В., Москвитина К.Н., Малышева С.Ф., Куимов В.А. Исследование эффективности новых фунгицидных соединений на основе модифицированного полисепта для защиты полимерных материалов от микробиологических повреждений // *Труды ВИАМ*. 2021. № 12 (106). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.03.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-107-116.
8. Otake Y., Kobayashi T., Asabe H. et al. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years // *Journal Applied Polymer Science*. 1995. Vol. 56. P. 1789–1796. DOI: 10.1002/app.1995.070561309.
9. Mohanan N., Montazer Z., Sharma P.K., Levin D.B. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics // *Frontiers in Microbiology*. 2020. Vol. 11. P. 1–22. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709.
10. Ермишев В.Ю. Метаболические возможности бактерий в отношении синтетических углеводородов, используемых в производстве неметаллических материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 2 (120). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.02.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-132-146.

11. Ahmed T., Shahid M., Azeem F. Biodegradation of plastics: current scenario and prospects for environmental safety // *Environmental Science and Pollution Research (ESPR)*. 2018. Vol. 25. P. 7287–7298. DOI: 10.1007/s11356-018-1234-9.
12. Ghosh S., Pal S., Ray S. Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics // *Environmental Science and Pollution Research (ESPR)*. 2013. Vol. 20. P. 4339–4355. DOI: 10.1007/s11356-013-1706.
13. Sinha V., Patel M.R., Patel J.V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review // *Journal Polymer Environment*. 2010. Vol. 18. P. 8–25. DOI: 10.1007/s10924-008-0106-7.
14. Sorensen L., Groven A.S., Hovsbakken I.A. et al. UV degradation of natural and synthetic micro-fibers causes fragmentation and release of polymer degradation products and chemical additives // *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 755. P. 1–17. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143170.
15. Eskander S., Saleh H. Biodegradation: Process Mechanism // *Environmental Science and Engineering*. 2017. Vol. 8. P. 1–31. DOI: 10.1007/978-3-030-83783-9_73-1.
16. Gamage A., Liyanapathirana A., Manamperi A. et al. Applications of Starch Biopolymers for a Sustainable Modern Agriculture // *Sustainability*. 2022. Vol. 14. P. 60–85. DOI: 10.3390/su14106085.
17. Nishida H., Tokiwa Y. Distribution of poly(3-hydroxybutyrate) and polycaprolactone aerobic degrading microorganisms in different environments // *Journal of Environment Polymer Degradation*. 1993. Vol. 1. P. 227–233. DOI: 10.1007/BF01458031.
18. Caballero K.P., Karel S.F., Register R.A. Biosynthesis, and characterization of hydroxybutyrate-hydroxycaproate copolymers // *International journal of biological macromolecules*. 1995. Vol. 17. P. 86–92. DOI: 10.1016/0141-8130(95)93522-y.
19. Mohn W.W., Wilson A.E., Bicho P., Moore E.B. Physiological and Phylogenetic Diversity of Bacteria Growing on Resin Acids // *Systematic and Applied Microbiology*. 1999. Vol. 22. P. 68–78. DOI: 10.1016/S0723-2020(99)80029-0.
20. Shadia M., Abdel A. Production and some properties of two chitosanases from *Bacillus alvei* // *Journal Basic Microbiology*. 1999. Vol. 39. P. 79–87. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4028(199905)39:2.
21. Corti A., Solaro R., Chiellini E. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate // *Polymer Degradation and Stability*. 2002. Vol. 75. P. 447–458. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00149-1.
22. Stiles M., Holzapfel W. Lactic acid bacteria of foods and their current taxonomy // *International Journal of Food Microbiology*. 1997. Vol. 36. P. 1–29. DOI: 10.1016/S0168-1605(96)01233-0.
23. Decker E.L., Reski R. Current achievements in the production of complex biopharmaceuticals with moss bioreactors // *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2008. Vol. 31. P. 3–9. DOI: 10.1007/s00449-007-0151-y.
24. Schocken M.J., Gibson D.T. Bacterial oxidation of the polycyclic aromatic hydrocarbons acenaphthene and acenaphthylene // *Applied Environmental Microbiology*. 1984. Vol. 48. P. 10–16. DOI: 10.1128/aem.48.1.10-16.1984.
25. Morozova O.V., Shumakov G.P., Shleev S.V. Laccase–Mediator Systems and Their Applications: A Review // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2007. Vol. 43. P. 523–535. DOI: 10.1134/S0003683807050055.
26. Rosales E., Rodríguez Couto S., Sanromán A. New uses of food waste: application to laccase production by *Trametes hirsute* // *Biotechnology Letters*. 2002. Vol. 24. P. 701–704. DOI: 10.1023/A:1015234100459.

References

1. Birbilis N., Cavanaugh M., Buchheit R. Electrochemical behavior and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, pp. 4202–4215. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.02.007.
2. Zhang B., Patlolla V.R., Chiao D. Galvanic corrosion of Al/Cu meshes with carbon fibers and graphene and ITO-based nanocomposite coatings as alternative approaches for lightning strikes. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, vol. 67, pp. 1317–1323. DOI: 10.1007/s00170-012-4568-3.

3. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T. et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science*, 2016, vol. 353, pp. 759–759. DOI: 10.1126/science.aad6359.
4. 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: March 29, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.
5. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, no. 331–334.
6. 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.
7. Krivushina A.A., Terekhov I.V., Moskvitina K.N., Malysheva S.F., Kuimov V.A. Efficiency of new fungicide compounds based on modified polysept for protection of polymer materials against biodeterioration. *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 13, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-107-116.
8. Otake Y., Kobayashi T., Asabe H. et al. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *Journal Applied Polymer Science*, 1995, vol. 56, pp. 1789–1796. DOI: 10.1002/app.1995.070561309.
9. Mohanan N., Montazer Z., Sharma P.K., Levin D.B. Microbial and Enzymatic Degradation of Synthetic Plastics. *Frontiers in Microbiology*, 2020, vol. 11, pp. 1–22. DOI: 10.3389/fmicb.2020.580709.
10. Ermishev V.Yu. Metabolic possibilities of bacteria with respect to synthetic hydro-carbons used in the production of non-metallic materials (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February, 16 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-132-146.
11. Ahmed T., Shahid M., Azeem F. Biodegradation of plastics: current scenario and prospects for environmental safety. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, pp. 7287–7298. DOI: 10.1007/s11356-018-1234-9.
12. Ghosh S., Pal S., Ray S. Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol. 20, pp. 4339–4355. DOI: 10.1007/s11356-013-1706.
13. Sinha V., Patel M.R., Patel J.V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *Journal Polymer Environment*, 2010, vol. 18, pp. 8–25. DOI: 10.1007/s10924-008-0106-7.
14. Sorensen L., Groven A.S., Hovsbakken I.A. et al. UV degradation of natural and synthetic microfibers causes fragmentation and release of polymer degradation products and chemical additives. *Science of The Total Environment*, 2021, vol. 755, pp. 1–17. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143170.
15. Eskander S., Saleh H. Biodegradation: Process Mechanism. *Environmental Science and Engineering*, 2017, vol. 8, pp. 1–31. DOI: 10.1007/978-3-030-83783-9_73-1.
16. Gamage A., Liyanapathiranage A., Manamperi A. et al. Applications of Starch Biopolymers for a Sustainable Modern Agriculture. *Sustainability*, 2022, vol. 14, pp. 60–85. DOI: 10.3390/su14106085.
17. Nishida H., Tokiwa Y. Distribution of poly(3-hydroxybutyrate) and polycaprolactone aerobic degrading microorganisms in different environments. *Journal of Environment Polymer Degradation*, 1993, vol. 1, pp. 227–233. DOI: 10.1007/BF01458031.
18. Caballero K.P., Karel S.F., Register R.A. Biosynthesis, and characterization of hydroxybutyrate-hydroxycaproate copolymers. *International journal of biological macromolecules*, 1995, vol. 17, pp. 86–92. DOI: 10.1016/0141-8130(95)93522-y.
19. Mohn W.W., Wilson A.E., Bicho P., Moore E.B. Physiological and Phylogenetic Diversity of Bacteria Growing on Resin Acids. *Systematic and Applied Microbiology*, 1999, vol. 22, pp. 68–78. DOI: 10.1016/S0723-2020(99)80029-0.
20. Shadia M., Abdel A. Production and some properties of two chitosanases from *Bacillus alvei*. *Journal Basic Microbiology*, 1999, vol. 39, pp. 79–87. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4028(199905)39:2.

21. Corti A., Solaro R., Chiellini E. Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, vol. 75, pp. 447–458. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00149-1.
22. Stiles M., Holzapfel W. Lactic acid bacteria of foods and their current taxonomy. *International Journal of Food Microbiology*, 1997, vol. 36, pp. 1–29. DOI: 10.1016/S0168-1605(96)01233-0.
23. Decker E.L., Reski R. Current achievements in the production of complex biopharmaceuticals with moss bioreactors. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2008, vol. 31, pp. 3–9. DOI: 10.1007/s00449-007-0151-y.
24. Schocken M.J., Gibson D.T. Bacterial oxidation of the polycyclic aromatic hydrocarbons acenaphthene and acenaphthylene. *Applied Environmental Microbiology*, 1984, vol. 48, pp. 10–16. DOI: 10.1128/aem.48.1.10-16.1984.
25. Morozova O.V., Shumakovich G.P., Shleev S.V. Laccase–Mediator Systems and Their Applications: A Review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2007, vol. 43, pp. 523–535. DOI: 10.1134/S0003683807050055.
26. Rosales E., Rodríguez Couto S., Sanromán A. New uses of food waste: application to laccase production by *Trametes hirsute*. *Biotechnology Letters*, 2002, vol. 24, pp. 701–704. DOI: 10.1023/A:1015234100459.

Информация об авторах

Ермишев Владимир Юрьевич, ведущий инженер, к.б.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Лаптев Анатолий Борисович, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Vladimir Yu. Ermishev, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Bio.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anatoly B. Laptev, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 26.04.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.05.2023.
The article was submitted 26.04.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.05.2023.



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



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.

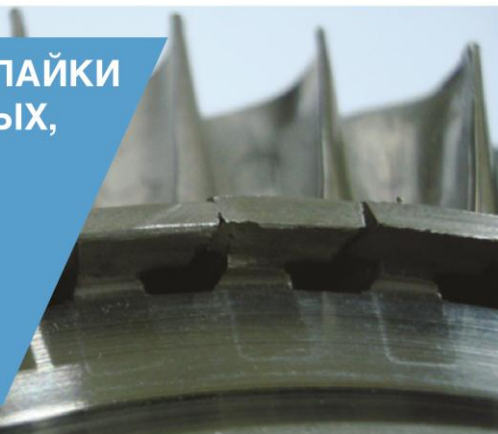
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

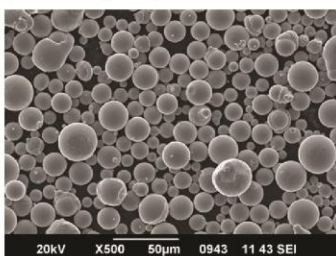
ПАЙКА КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕМОНТ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ПАЙКИ

РАЗРАБОТКА ПРИПОЕВ И ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ, ТИТАНОВЫХ,
МЕДНЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ
В ОДНОИМЕННОМ И РАЗНОИМЕННОМ
СОЧЕТАНИЯХ, ТЕХНОЛОГИЙ ПАЙКИ
РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И СЛОЖНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ.

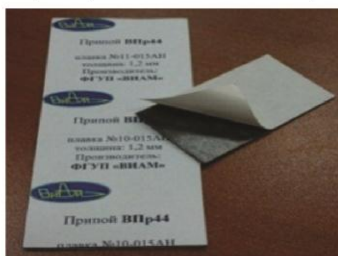


ТЕХНОЛОГИИ ПАЙКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ И РЕМОНТЕ ГТД: НИКЕЛЕВЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ И ТИТАНОВЫЕ ПРИПОИ:

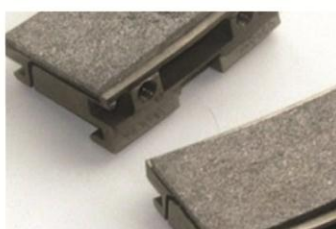
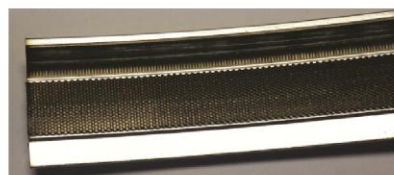
- прочность паяных соединений на уровне 0,7–0,95 от прочности соединяемых материалов;
- совмещение режима пайки с режимом термообработки основного материала.



- сферическая форма гранул;
- низкое содержание кислорода (менее 0,010%).



- Припой на органическом связующем
в виде самоклеящихся лент:
- срок хранения 12 месяцев;
 - толщина – от 0,5 до 5 мм;
 - надежная фиксация на изделии.



НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРИПОИ:

- прочность паяных соединений в 1,5–2,5 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями;
- коррозионная стойкость в 2–4 раза выше по сравнению с оловянно-свинцовыми припоями.

МЫ СЕРИЙНО ПРОИЗВОДИМ И ПОСТАВЛЯЕМ ПРИПОИ МАРОК:

- титановые – ВПр16, ВПр28;
- никелевые – ВПр7, ВПр11, ВПр24, ВПр27, ВПр36, ВПр42, ВПр44, ВПр50;
- низкотемпературные – ВПр35, ВПр40;
- медно-никелевые – ВПр1, ВПр4.



СВАРКА КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕМОНТ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ СВАРКИ

ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРИВАЕМОСТИ
АЛЮМИНИЕВЫХ, НИКЕЛЕВЫХ,
ТИТАНОВЫХ, МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ
И СТАЛЕЙ, РАЗРАБОТКА
СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
СВАРКИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ
ДОСТИЖЕНИЕ ВЫСОКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СОЕДИНЕНИЯ.



Комплекс электронно-лучевой
сварки на базе установки
АЭЛТК-11-486

5 000 образцов
в год
до 1 000 валов
в год



до 5 000
типовых образцов
в год

Роботизированный технологический
комплекс лазерной гибридной
сварки Laser Weld 8R60

Комплекс дуговой сварки
на базе EWM415

до 2 000 образцов
в год



до 1 500 образцов
в год

Ротационная сварка
трением

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку технологий сварки плавлением (автоматическая аргоно-дуговая сварка (ААрдЭС), лазерная сварка (ЛС), электронно-лучевая сварка (ЭЛС), гибридная сварка (ГС) и др.) современных конструкционных материалов;
- разработку технологий сварки в твердой фазе: сварка трением с перемешиванием (СТП), ротационная сварка трением (РСТ), полуфабрикатов из алюминиевых, никелевых, титановых сплавов и сталей;
- разработку технологий ремонта деталей методом сварки;
- трансфер технологий для различных отраслей промышленности.

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



СОПЛА ДЛЯ РАСПЫЛЕНИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ И КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭМИТТЕРЫ

ВЫПУСКАЮТСЯ КЕРАМИЧЕСКИЕ СОПЛА
ШИРОКОГО РЯДА ТИПОРАЗМЕРОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ
РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ,
И КЕРАМИЧЕСКИЕ ЭМИТТЕРЫ ДЛЯ
ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ

Производственные
мощности

130 кг

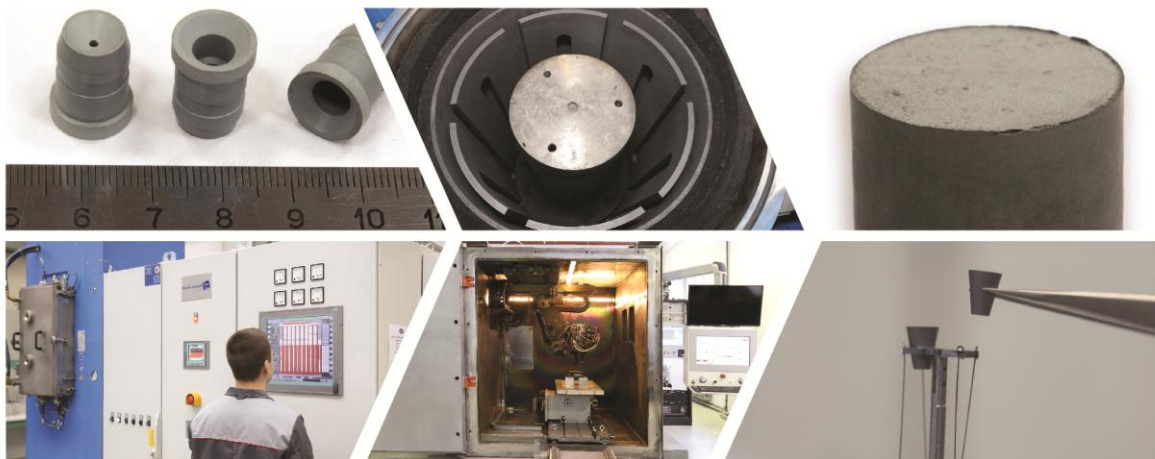
керамического композиционного
материала в год

5000 шт.

сопел в год

1 500 – 2 000 шт.

катодов в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку составов и технологий изготовления керамических материалов конструкционного и функционального назначения;
- керамический композиционный материал ВМК-17;
- сопла из ВМК-17 диаметром от 12 до 36 мм и высотой от 16 до 90 мм;
- керамические эмиттеры 4,7 мм и толщиной 1,5 мм;
- керамические эмиттеры диаметром 6,0 мм и толщиной 1,5 мм;
- керамические эмиттеры сложной формы по чертежам заказчика.

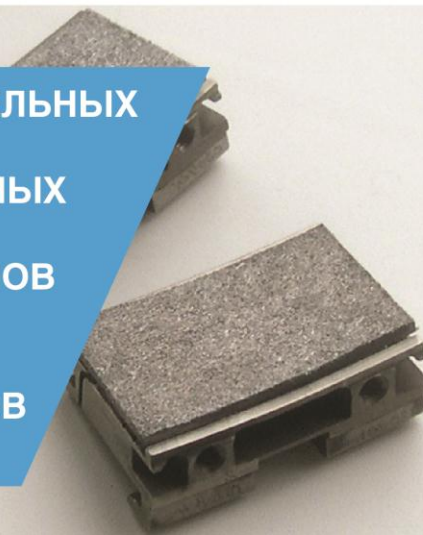
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

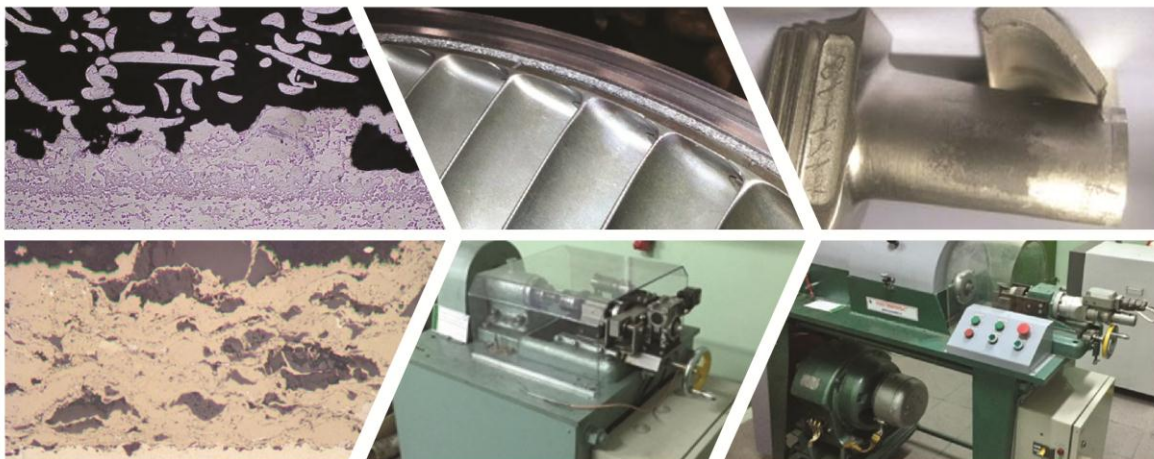
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОТОЧНОЙ ЧАСТИ ГТД – ИСТИРАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТАТОРНЫХ ДЕТАЛЕЙ КОМПРЕССОРА И ТУРБИНЫ, АБРАЗИВНО-ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОРЦОВ РАБОЧИХ ЛОПАТОК. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ УПЛОТНИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ТРЕНИЯ.



- разработка и исследование эксплуатационных свойств уплотнительных материалов проточной части ГТД – истираемых материалов для статорных деталей компрессора и турбины, абразивно-износостойких материалов для торцов рабочих лопаток;
- разработка уплотнительных материалов и технологий их нанесения на детали ГТД;
- изготовление опытных партий истираемых уплотнительных элементов на основе металлических волокон;
- исследование эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов проточной части (проведение комплекса исследований и испытаний, позволяющих дать оценку эффективности применения истираемых и абразивно-износостойких материалов турбины и компрессора ГТД).



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку уплотнительных материалов по техническому заданию;
- проведение исследований эксплуатационных характеристик уплотнительных материалов с выдачей заключения;
- совместные работы по опробованию новых уплотнительных материалов в изделиях заказчика.



УНТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ОДНО ИЗ ВЕДУЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ УЛЬЯНОВСКОЙ
ОБЛАСТИ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ.

ПРОИЗВОДИТ ПОЛУФАБРИКАТЫ И ИЗДЕЛИЯ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ.



Производственные
мощности:

40 т	растворных связующих в год	25 т	расплавных связующих в год	100 м ²	формообразующих оснасток
50 000	пог.м	препрегов на основе растворных связующих	30 000	шт	листов стекло- и оргопластиков
500 000	пог.м	клеевых препрегов марки КМКС	350 000	пог.м	препреги нового поколения
1 200	шт	заготовок панелей пола	20 т	заготовок изделий из ПКМ	

УНТЦ выпускает широкую номенклатуру материалов, полуфабрикатов и изделий из ПКМ на высоком научно-техническом уровне.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- клеевые препреги;
- препреги на основе расплавных связующих;
- клеевые пленки;
- заготовки панелей пола;
- заготовки обтекателей;
- заготовки гибких и жестких патрубков для СКВ ЛА;
- процессинг изготовления продукции на основе давальческих материалов;
- препреги на основе стеклотканей и полимерных связующих;
- препреги на основе углеродных тканей;
- полимерные связующие;
- листовой органопластик;
- формообразующие оснастки из GRV\$
- листовой органопластик
- изделия из ПКМ по согласованию с заказчиком;
- дополнительное профессиональное образование «Технология ремонта изделий из ПКМ».

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; untc.viam.ru



ВЭТЦ ВИАМ – НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

УНИКАЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЦЕНТР ПО ОБРАБОТКЕ БЕРИЛЛИЯ И БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ, С ЗАМКНУТЫМ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ ПРОИЗВОДСТВА.

НА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЩАДЯХ ВЭТЦ ВИАМ ТАКЖЕ СОЗДАНЫ УЧАСТКИ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ СПЕЦИАЛЬНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Производственные
мощности:

29 т бериллийсодержащие
стали и сплавы в год

209 единиц технологического
и исследовательского оборудования

10 т препрегов
ПКМ в год

7700 м²

площадь
производственных
помещений

13 производственных
участков



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- изготовление пластин и дисков бериллиевых герметичных, фольги бериллиевой вакуум-плотной радиационно-прозрачной повышенной чистоты толщиной от 10 мкм; паяных бериллиевых окон для рентгеновской техники; полуфабрикатов и изделий из бериллия по чертежам заказчика;
- нанесение гальванических и комплексных защитных покрытий на изделия из бериллия;
- выплавку сплавов ВНС-32 и 97НЛ-ВИ, алюминий-бериллиевой лигатуры АБ-1 и АБ-2, медно-бериллиевой лигатуры МБ-1 и МБ-2;
- изготовление прутков диаметром 12–60 мм из жаропрочной бериллийсодержащей коррозионностойкой стали марки ВНС-32-ВИ, ленты из бериллийсодержащего сплава 97НЛ-ВИ;
- изготовление клеев и клеевых связующих: ВСЭ-1212, ВСП-3М, ВСК-14-2МР, ВСК-14-2М, ВСВ-43, ВСЭ-34, ВСЭ-37, ВСЭ-33, ВПБ-45, ВСЭ-39, РСФ-250, ВСК-14-3, ВСК-14-4М;
- изготовление препрегов ПКМ шириной 300 и 1000 мм: ПУ-4э-2м, СТ-ВПС-33, ЭНФБ-2М, СТП-97с, СТ-69Н, СТ-69Н-14;
- изготовление углеродных тканых наполнителей полотняного и саржевого переплетения шириной 1000 мм для ПКМ: ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-3, ВТкУ-2.200Т;
- изготовление котонизированного льняного волокна, целлюлозного волокна, химическая модификация целлюлозы, формирование сверхлегких смесевых материалов на основе кварцевого и базальтового волокон с применением котонизированного льняного волокна, приготовление и иглопробивная обработка смеси высокотемпературных оксидных волокон и котонизированного льняного волокна, изготовление прекурсоров оксида циркония ОХЦ-В, оксида алюминия.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru; vetc.viam.ru

ЕДИНСТВЕННЫЙ В РФ ЦЕНТР КЛИМАТИЧЕСКИХ
ИСПЫТАНИЙ, АККРЕДИТОВАННЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫМ
АГЕНТСТВОМ ВОЗДУШНОГО ТРАНСПОРТА
(РОСАВИАЦИЯ), ВХОДЯЩИЙ
В МЕЖДУНАРОДНУЮ СЕТЬ СТАНЦИЙ
КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ
ATLAS MATERIAL TESTING TECHNOLOGY LLC.



Основные
показатели:

2118 м²

площадь лабораторно-
исследовательского
корпуса

>100

единиц испытательного
и исследовательского
оборудования

1100 м²

площадь атмосферного
испытательного полигона

200 м²

площадь
силового пола

Центр климатических испытаний расположен в приморской атмосфере умеренно теплого климата с мягкой зимой (ГОСТ 16350) с коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039 и C3-C5 по ISO 9223)

Атмосферный испытательный полигон:

Открытая площадка –
до **10000**
образцов одновременно



Площадка под навесом –
до **1000**
образцов одновременно



Силовой пол с нагрузкой
до **500 МПа**



Площадка для испытаний
узлов и конструкций –
288 м²



Испытания при совместном воздействии
климатических факторов,
статических и циклических нагрузок



Метеостанция,
работающая в непрерывном
автоматическом режиме



Лабораторные исследования:



Физико-механические
испытания



Исследования методами
неразрушающего контроля



Металлофизические
исследования



Химико-аналитические
исследования



Исследования теплофизических
свойств



Электрохимия
и исследования покрытий



Испытания при повышенной
температуре и влаге



Испытания при повышенных и пониженных
температурах, а также при их знако-
переменном воздействии



Испытания в коррозионно-
активных средах



Испытания и исследования
систем защиты

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- натурные испытания металлических и неметаллических материалов, систем защиты, конструкций, в том числе при совместном воздействии механических нагрузок и климатических факторов;
- полный комплекс лабораторных испытаний и исследований материалов, элементов конструкций, а также систем защиты;
- разработку, подбор, отработку методов и средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений для металлических и неметаллических материалов, конструкций и изделий;
- установление сроков службы материалов в предполагаемых условиях эксплуатации.

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; gcki.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru