

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

**Всероссийская молодежная научно-техническая
конференция «Современное материаловедение:
традиции отечественных научных школ и
инновационный подход»**

материалы конференции

28-29 сентября 2017 г., Геленджик

Электронное издание

Геленджик

2017

УДК 66.017

ББК 34.2 + 34.66

C56

Редакционная коллегия:

О.Г. Оспенникова, к.т.н., и.о. начальника Испытательного центра ФГУП «ВИАМ»; А.Н. Луценко, к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра ФГУП «ВИАМ»; С.В. Панин, к.т.н., начальник ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова; Е.А. Шейн, к.т.н., главный специалист отдела научно-аналитической информации и сопровождения инновационных проектов ФГУП «ВИАМ»; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории редакционно-издательского отдела ФГУП «ВИАМ»

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход: материалы Всероссийской молодежной научно-технической конференции (г. Геленджик, 28–29 сент. 2017 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2017. – 280 с. – ISBN 978-5-905217-14-2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

В сборнике представлены доклады по следующим направлениям: достижения и перспективы развития в области разработки материалов нового поколения и технологий их переработки; современные исследования и испытания в области оценки свойств материалов и элементов конструкций; исследования в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений.

УДК 66.017

ББК 34.2 + 34.66

Организация и проведение Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход» осуществлены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 17-33-10296.

ISBN 978-5-905217-14-2

© ФГУП «ВИАМ», 2017

Организационный и программный комитет семинара

Председатель:

О.Г. Оспенникова – к.т.н., и.о. начальника Испытательного центра ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ

Заместители председателя:

А.Н. Луценко – к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ;

С.В. Панин – к.т.н., начальник ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова.

Члены организационного комитета:

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления ФГУП «ВИАМ»;

Д.Ю. Буколов – начальник управления ФГУП «ВИАМ»;

А.А. Каньгин – начальник управления ФГУП «ВИАМ»;

В.Г. Дворяшин – заместитель начальника управления ФГУП «ВИАМ»;

А.М. Смирнов – начальник отдела ФГУП «ВИАМ»;

Д.С. Лаврищев – заместитель начальника отдела ФГУП «ВИАМ»;

М.Н. Москвитин – начальник сектора ФГУП «ВИАМ»;

Д.А. Браилко – начальник сектора ФГУП «ВИАМ»;

Д.С. Трушин – ведущий инженер ФГУП «ВИАМ»;

А.В. Бабин – ведущий инженер ФГУП «ВИАМ»;

И.Ю. Ширяева – инженер по маркетингу 1-й категории ФГУП «ВИАМ»;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории ФГУП «ВИАМ»;

И.В. Тарасов – инженер ФГУП «ВИАМ».

СОДЕРЖАНИЕ

Алиев Р.Т., Абдюханов И.М., Зубок Е.А., Насибулин М.Н., Мареев К.А.,
Цаплева А.С., Крылова М.В., Алексеев М.В.

Разработка и оптимизация конструкций Nb_3Sn сверхпроводников для
проекта HL-LHC..... 7

Аргинбаева Э.Г., Карачевцев Ф.Н., Назаркин Р.М., Шестаков А.В.

Исследование влияния термической обработки на структурно-
фазовые параметры интерметаллидных сплавов на основе никеля .. 17

Новаков И.А., Борисов С.В., Кочнов А.Б. Ваниев М.А.

Разработка светопрозрачных огнестойких полимерных материалов с
повышенной адгезией к силикатным стеклам 32

Бочкарёв Е.С., Тужиков О.О., Буравов Б.А., Сычев Н.В.

Оценка влияния поверхностной и структурной модификации на
озоностойкость вулканизатов..... 44

Валевин Е.О., Зеленина И.В., Бухаров С.В.

Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких
полимерных композиционных материалов на основе
фталонитрильной матрицы..... 62

Востриков Д.С., Ваниев М.А., Демидов Д.В., Новаков И.А.

Топливостойкие резины, предназначенные для работы в
расширенном интервале температур..... 76

Долуденко И.М., Загорский Д.Л., Бедин С.А.

Многокомпонентные магнитные нанопроволоки: получение и
исследование 89

Караваев Р.Ю., Донецкий К.И.

Конструкционный стеклопластик нового поколения для изготовления
элементов шпунтовых ограждений различного типа..... 99

Красиков А.В.

Никель-фосфорные покрытия из пирофосфатного электролита для защиты от коррозии изделий сложной геометрии 119

Курс М.Г., Кутырев А.Е.

Применение интегрального коэффициента коррозионного разрушения для прогнозирования изменения прочностных свойств деформируемых алюминиевых сплавов 132

Марков М.А.

Синтез наноструктурированных керамических покрытий для защиты стали от коррозии..... 143

Черкашнева Н.Н., Мерзляков К.С.

Разработка расчетно-экспериментальной методики оценки коррозионного ресурса 155

Минькова А.А., Бояршинов М.В.

Исследование влияния термообработки на ФМХ и структуру деталей, изготовленных методом СЛС 162

Хасков М.А., Синяков С.Д., Шестаков А.М.

Исследование твердофазных реакций керамообразующих прекурсоров методами термического анализа..... 171

Скирта А.А., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В.

Современное развитие и перспективы климатических испытаний в естественных условиях 185

Соловьева Е.В., Довыденков В.А.

Свойства материалов на основе железа, полученных инфильтрацией, легированные Ni и Mo..... 198

Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Осин И.В., Евдокимов С.А, Шурыгин В.Д.

Изучение процесса соединения SIC керамики с применением SPS спекания 203

Терехов И.В., Кудрявцева А.Н., Ткачук А.И., Чистяков Е.М.

Исследование влияния новых эпоксидсодержащих арилоксициклотрифосфазенов на свойства полимерных композиций не поддерживающих горение..... 223

Холодкова А.А., Смирнов А.Д., Пономарев С.Г., Тарасовский В.П., Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д.

Исследование порошков титаната бария, изготовленных методом твердофазного синтеза и в среде сверхкритического водного флюида..... 237

Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Модин С.Ю., Акопян А.А., Осин И.В., Прокопченко М.С. Гращенков Д.В.

Исследование физико-механических и термических свойств стронций-алюмосиликатной стеклокерамики, армированной частицами Si_3N_4 , полученной с применением золь-гель метода и искрового плазменного спекания..... 247

Чубуков М.Ю., Рущкий Д.В., Зюбан Н.А., Усков Д.П., Кофтунов Е.Р.

Микроструктура низкоуглеродистых трубных доперитектических сталей групп прочности X42-X70..... 259

Шестаков А.М.; Хасков М.А., Швец Н.И.

Керамообразующие полимерные прекурсоры для керамоматричных композиционных материалов..... 267

УДК 621.315.5

Разработка и оптимизация конструкций Nb₃Sn сверхпроводников для проекта HL-LHC

Алиев Р.Т.¹; Абдюханов И.М.¹, к.т.н.; Зубок Е.А.¹; Насибулин М.Н.¹; Мареев К.А.¹; Цаплева А.С.¹; Крылова М.В.¹; Алексеев М.В.¹, к.т.н.

¹АО «ВНИИНМ» им. Академика А.А. Бочвара ГНЦ РФ

Аннотация:

В работе представлены результаты разработки конструкции низкотемпературных Nb₃Sn сверхпроводящих проводов с внутренним источником олова. Изготовлены экспериментальные полноразмерные образцы сверхпроводящих композиционных проводов. Проведены исследования структуры и измерения критического тока изготовленных экспериментальных образцов.

Ключевые слова:

Nb₃Sn, сверхпроводники, внутренний источник олова.

Введение

Промышленный выпуск на АО ЧМЗ Nb₃Sn низкотемпературных сверхпроводников, длившийся в течение 5 лет, завершён, и к настоящему времени Россия выполнила свои обязательства по поставке сверхпроводников для магнитной системы ИТЭР [1]. Разработка Nb₃Sn сверхпроводников для ИТЭР в АО «ВНИИНМ» началась более 20 лет назад и успешное достижение высоких на тот момент свойств, предъявляемых к

Nb_3Sn сверхпроводникам, позволило наладить их промышленное производство и закрепило статус России как одной из ведущих стран в разработке и производстве низкотемпературных сверхпроводящих материалов [2]. Отечественные Nb_3Sn сверхпроводники, изготовленные по «бронзовой технологии», не только удовлетворяют требованиям ИТЭР (плотность критического тока более 720 A/mm^2 в поле 12 Тл при 4,2 К), но и обладают лучшей по сравнению с мировыми аналогами стабильностью сверхпроводящих свойств при электромагнитном цикловании [3]. В процессе промышленного выпуска сверхпроводников были продолжены исследовательские работы по оптимизации конструкции и технологии производства, что позволило не только сократить время и затраты при промышленном производстве, но также были получены опытные Nb_3Sn сверхпроводники с плотностью критического тока (как основной характеристики сверхпроводников) достигающих 970 A/mm^2 [4, 5].

В настоящее время перед АО «ВНИИНМ» стоит сложнейшая задача – создание Nb_3Sn сверхпроводников для будущих крупномасштабных проектов, таких как модернизация ЛНС, ТИН, ДЕМО и др. Свойства, предъявляемые к этим проводникам, в несколько раз превышают свойства, полученные ранее при реализации проекта ИТЭР. Получить Nb_3Sn сверхпроводники с высокой токонесущей способностью возможно только при переходе с бронзового метода к методу внутреннего источника олова или «порошок в трубе». В АО «ВНИИНМ» имеется опыт разработки сверхпроводников с внутренним источником олова для достижения плотности тока 800 A/mm^2 (в магнитном поле 12 Тл при 4,2 К) [6], и сейчас встала необходимость разработки новых конструкций сверхпроводников с внутренним источником олова с плотностью тока до 2000 A/mm^2 (12 Тл; 4,2 К) и более.

Целью данной работы была разработка новых конструкций Nb_3Sn сверхпроводников с внутренним источником олова с повышенными токнесущими характеристиками (плотность критического тока на сечение без меди более 2000 A/mm^2 в магнитном поле 12 Тл при 4,2 К).

Разработка конструкций

Nb_3Sn сверхпроводящие провода представляют собой сложный композиционный материал. Такой единичный провод диаметром менее 1 мм имеет с внешней медную оболочку, выполняющую роль тепловой и электрофизической стабилизации. Сверхпроводящий ток течет по множеству тонких (1–3 мкм) волокон, состоящих из интерметаллидного соединения Nb_3Sn . В следствие того, что соединение Nb_3Sn является чрезвычайно хрупким, при производстве сверхпроводящего провода используют волокна из высокочистого пластичного ниобия, которые во время заключительной термообработки в результате диффузии олова из окружающего материала преобразуются в сверхпроводящие Nb_3Sn волокна. При использовании бронзовой технологии таким окружающим ниобиевые волокна материалом служит высокооловянная бронза. При использовании метода внутреннего источника, ниобиевые волокна окружает медь, а элементы из олова расположены отдельно. Использование олова (как в бронзе, так и отдельно) приводит к необходимости отделять барьером волоконную зону композиционного провода от медной оболочки, чтобы не допустить диффузию олова в оболочку и тем самым сохранить ее высокую тепло- и электропроводность.

При разработке новых конструкций были выбраны два подхода. Первый заключался в использовании одного общего диффузионного барьера из тантала (рисунок 1 *a*), второй заключался в использовании множества

диффузионных барьеров вокруг каждого элемента, состоящего из многоволоконных секторов и оловянного источника (рисунок 1 б).

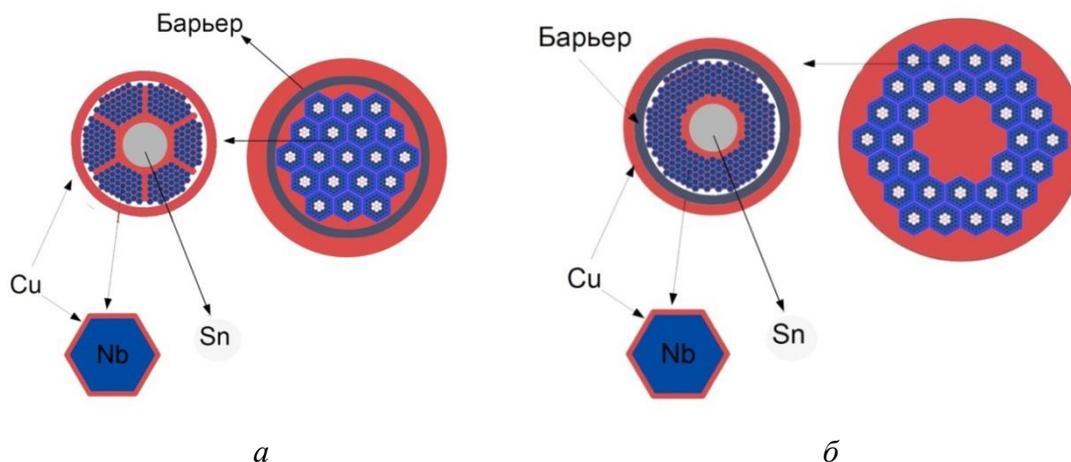


Рис. 1 – Принципиальная конструкция разрабатываемых сверхпроводников с общим барьером (а) и с отдельным барьером (б) в каждом элементе

Конструкция сверхпроводника с общим диффузионным барьером получила наименование ВИП 4, а конструкция с разделенным барьером – ВИП 5. Разработка этих конструкций заключалась не только в выборе необходимых материалов (бескислородная медь, высокочистый ниобий и др.), но также в расчете соотношений материалов (Nb/Sn, Cu/Sn), их взаимного расположения, геометрических параметров (количество и размер волокон, размер медных прослоек, размер источника олова и толщина барьера). Все эти параметры определяют сверхпроводящие характеристики разрабатываемых сверхпроводников, в том числе токонесущую способность.

Схема получения Nb_3Sn сверхпроводников с внутренним источником олова заключается в многостадийной поэтапной сборке составных элементов с чередующимися такими операциями обработки давлением как прессование и волочение (рисунок 2).

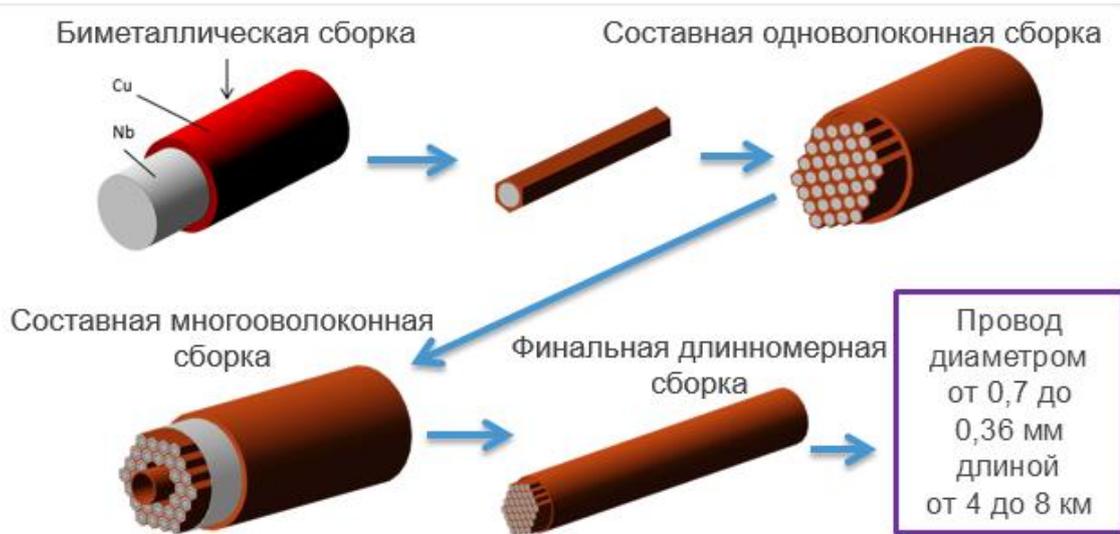


Рис. 2 – Схема изготовления многоволоконных сверхпроводящих проводов с внутренним источником олова

В соответствии с проведенными расчетами были разработаны чертежи всех сборок и проведен подбор материала и режимов получения. Были изготовлены исходный материалы, полуфабрикаты (биметаллическая сборка, одноволоконная и многоволоконная сборки) двух экспериментальных конструкций ВИП 4 и ВИП 5. Для отработки режимов получения были изготовлены экспериментальные провода конструкции ВИП 4, содержащие 7, 19 и 31 композиционный элемент, и провода конструкции ВИП 5, содержащие 19 и 37 композиционных элементов в финальной сборке.

В результате выполнения работ все экспериментальные партии Nb_3Sn сверхпроводников с внутренним источником олова двух конструкций были проволочены до диаметра 0,36 мм. На рисунке 3 представлены изображения поперечных сечений всех полученных композиционных проводов с увеличенными фрагментами много волоконных элементов.

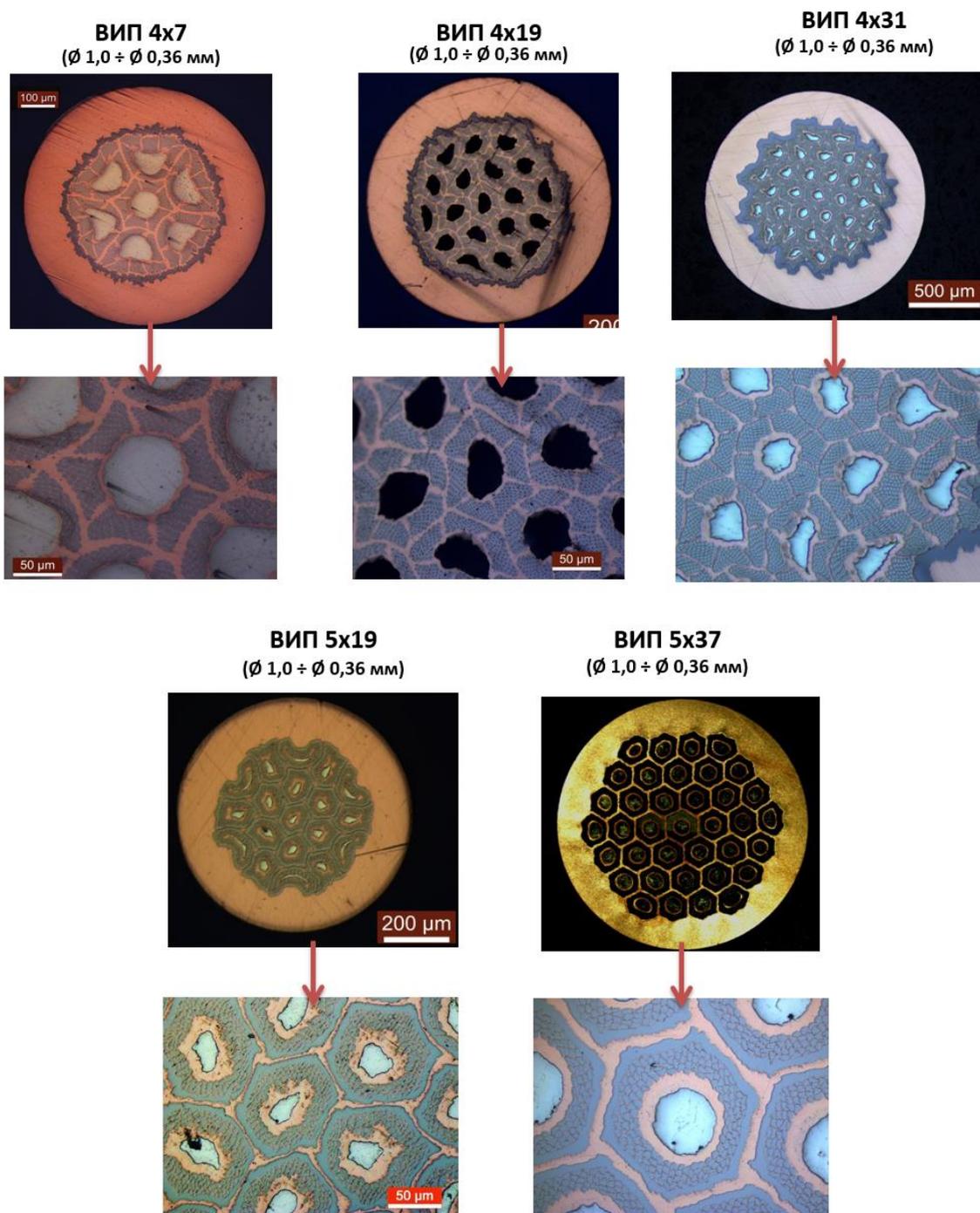


Рис. 3 – Поперечные сечения (с увеличенными фрагментами) изготовленных экспериментальных партий сверхпроводников

На диаметрах 1;0; 0,7; 0,5 и 0,36 мм были отобраны образцы для проведения заключительной длительной термообработки для преобразования ниобиевых волокон в волокна из сверхпроводящего соединения Nb_3Sn .

Результаты измерений плотности критического тока для всех исследованных образцов представлены на рисунке 4.

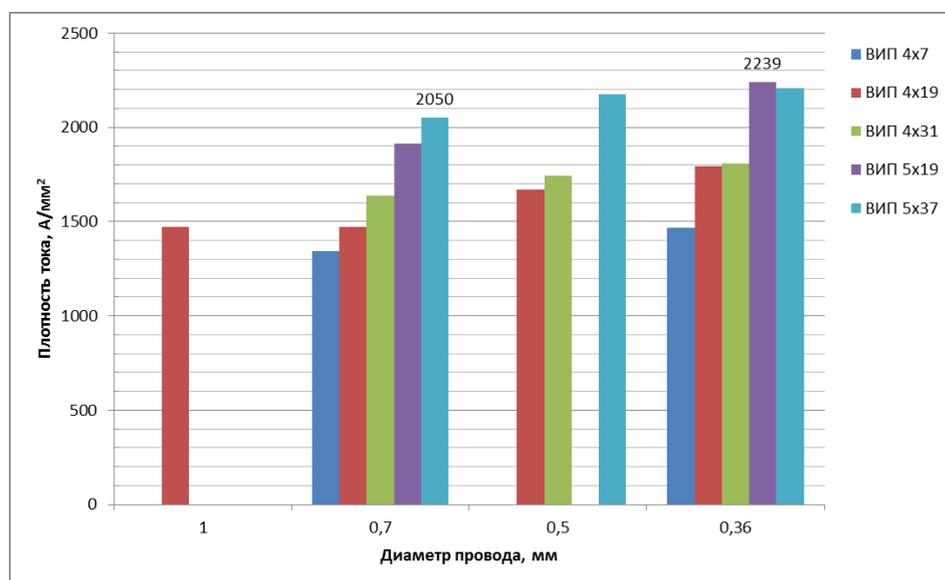
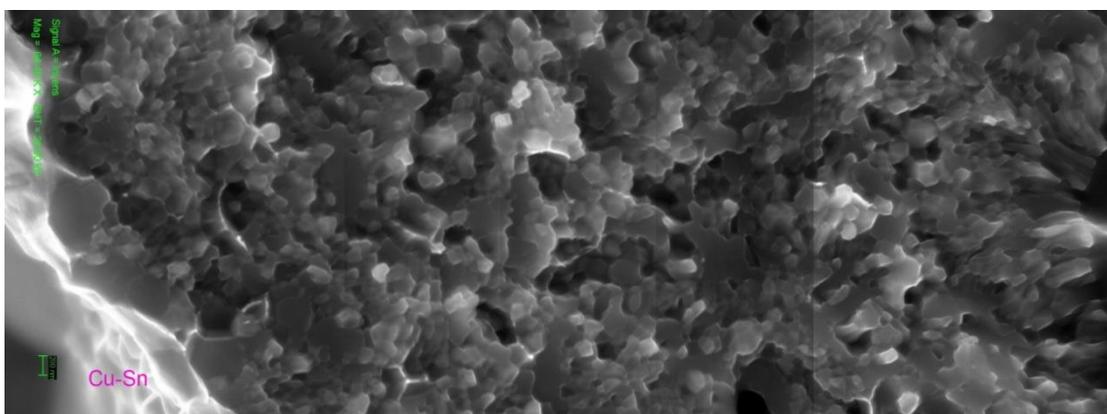


Рис. 4 – Измеренные значения плотности критического тока образцов экспериментальных партий на разном диаметре в магнитном поле 12 Тл при 4,2 К

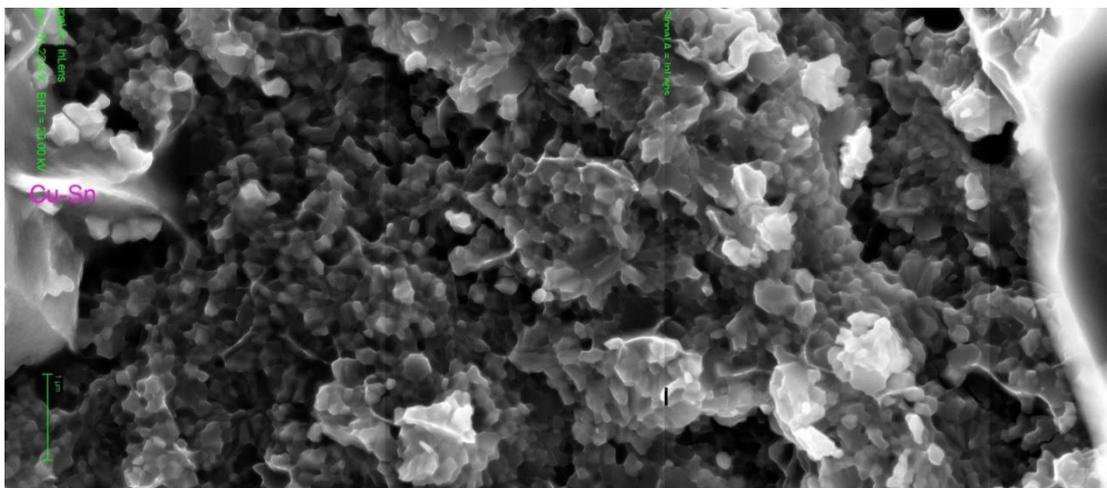
Величина плотности критического тока растет с уменьшением диаметра сверхпроводящего провода для всех экспериментальных образцов (партий). Также измерения показали рост плотности тока с увеличением количества композиционных элементов в каждой конструкции (с 7 до 31 для ВИП 4 и с 19 до 37 для ВИП 5). В обоих случаях это связано с уменьшением диаметра как многоволоконного элемента, что сокращает пути диффузии олова к волокнам, так и с уменьшением диаметра самих единичных волокон, приводящее к более полной и равномерной диффузии олова по сечению каждого волокна и образованию Nb_3Sn фазы стехиометричного состава. Максимальная величина плотности тока (в магнитном поле 12 Тл при 4,2 К) для образцов конструкции с общим барьером ВИП 4 составила 1806 A/mm^2 на диаметре провода 0,36 мм, а для образцов с разделенным барьером ВИП 5 – 2239 A/mm^2 на диаметре провода 0,36 мм. Полученные данные хорошо

совпадают с изначальными расчетными параметрами, что говорит о правильности произведенных подходов, расчетов и конструировании.

Также были проведены фрактографические исследования образцов после диффузионной термообработки. Исследования показали, что на месте ниобиевых волокон образовался сплошной кольцевой слой сверхпроводящей Nb_3Sn фазы (рисунок 5) с размером зерен в пределах 100-150 нм. Полное превращение ниобия в мелкозернистую Nb_3Sn фазу обуславливают получение высоких результатов измерений критического тока.



a



б

Рис. 5 – Фрактографическое изображение волокнистой зоны: *a* – образец ВИП7х31; *б* – образец ВИП5х37.

Выводы

В результате работы были разработаны новые конструкции Nb_3Sn сверхпроводящих проводов с внутренним источником олова с расчетной токнесущей способностью, в несколько раз превышающей характеристики сверхпроводников для ИТЭР.

Разработаны конструкции и режимы сборки и дальнейшей обработки многоволоконных трубных элементов. Разработаны и собраны финальные заготовки различных конструкций. Успешно деформированы многокомпонентные проводники до диаметра 0,36 мм.

Получены значения плотности критического тока (на сечение без меди) образцов различных конструкций, которые совпали с расчетными, что подтверждает правильность проведенных расчетов.

Литература

1. Tronza V.I., Kravtsov D.E., Zernov S.M., Shlyakhov M.Y., Merzlyakova I.E., Grachev S., Pansyrny V.I., Abdyukhanov I.M., Alekseev M.V., Mareev K.A., Vysotsky, V.S., Potanina, .V., Kaverin D.S., Patrikeev V.M., Svertnev, S.A., Krivykh, A.V. “Russia's Contribution to the ITER TF Magnets” // IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 26, no. 4, 7359155, 2016.

2. A.Shikov, A.Nikulin, A.Silaeв et al., “Development of the superconductors for ITER magnet system” // J. of Nuclear Materials, Iss OCT. P. B, 263 (1998), 1929–1934.

3. Tronza, V.I., Pansyrny, V.I., Stepanov B., Bruzzone, P., Paramonov, A.V., Kochetov, M.V., Kaverin, D.S., Shutov, K.A., Vysotsky, V.S., Vorobieva, A.E., Abdyukhanov, I.M., Polikarpova, M.V. “Testing of RF 100 m TF Qualification Conductor in the SULTAN” // IEEE Transactions (Volume:23, Issue: 3) p. 9500805, 2013.

4. Dergunova E., Vorobieva A., Abdyukhanov I., Mareev K., Balaev S., Aliev R., Shikov A., Vasiliev A., Presnyakov M., Orekhov A. “The study of Nb₃Sn phase content and structure dependence on the way of Ti doping in superconductors produced by bronze route”// Physics Procedia, Volume 36, 2012, Pages 1510-1515.

5. I. M. Abdyukhanov, A. E. Vorobyeva, N. A. Beliakov, E. A. Dergunova, K. A. Mareev, V. M. Lomaev, N. V. Tractirnikova, R. T. Aliev, A. K. Shikov “Production of Nb₃Sn Bronze Route Strands with High Critical Current and their Study ” // IEEE Trans. on Appl. Supercond. vol. 22, no 3, pp. 6000404, 2012.

6. S.V. Sudyev, A. K. Shikov, V. I. Pantsyrny, A. E. Vorobieva, N. A. Beliakov, V. V. Sergeev¹, I. A. Golovchanskiy, S. M. Zernov and K. M. Abramushin “Recent progress in a development of Nb₃Sn internal tin strand for fusion application” // 9th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS 09). Journal of Physics: Conference Series 234 (2010) 022037.

УДК 669.715'24

Исследование влияния термической обработки на структурно-фазовые параметры интерметаллидных сплавов на основе никеля
The study of heat treatment's influence on intermetallic nickel based alloys structural-phase state

Аргинбаева Э.Г.¹, к.т.н.; Карачевцев Ф.Н.¹, к.х.н.;

Назаркин Р.М.¹; Шестаков А.В.¹

Arginbaeva E.G., PhD; Karachevtsev F.N., PhD;

Nazarkin R.M., Shestakov A.V.

elargin@mail.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»*

Аннотация:

В статье представлены результаты исследований монокристаллов с кристаллографической ориентации (КГО) [111] интерметаллидных никелевых сплавов ВИН1 и ВИН4 после термической обработки по одним режимам. Показано, что высокотемпературный отжиг в интервале температур от $(T_{пр} - 20)^\circ\text{C}$ до $(T_{пр} + 30)^\circ\text{C}$ оказал влияние на структурно-фазовое состояние, и, как следствие, а долговечность, а также стабильность полученных результатов при испытаниях на длительную прочность интерметаллидных никелевых сплавов.

Ключевые слова:

интерметаллид, никель, монокристалл, термическая обработка, жаропрочность, структура, кристаллографическая ориентация, кристаллическая решетка, период кристаллической решетки, мисфит γ/γ' .

Abstract:

The article presents the results of studies of single crystals with crystallographic orientation (CGO) [111] of intermetallic nickel alloys VIN1 and VIN4 after thermal treatment in the same regime. It is shown that the high-temperature annealing in the temperature range from $(T_{pr}-20)^{\circ}\text{C}$ to $(T_{pr} + 30)^{\circ}\text{C}$ had an effect on the structural-phase state, and, as a result, on the durability, as well as the stability of the results obtained in the tests for long-term strength intermetallic nickel alloys.

Keywords:

intermetallic, nickel, single crystal, heat treatment, heat resistance, structure, crystallographic orientation, crystal lattice, crystal lattice period, misfit γ / γ' .

Введение

Авиационный двигатель – пламенное сердце самолета, в прямом и переносном смысле. При его упоминании многим из нас в голову придут мысли о лопатках. Тех, что испытывают максимально возможные термические и механические напряжения. Не мудрено, что для изготовления лопаток применяют сплавы на основе никеля, обладающие максимально возможными характеристиками прочности и жаропрочности. Как правило, рабочие лопатки современных двигателей изготавливают из жаропрочных никелевых сплавов серии ЖС и ВЖМ, сопловые – из интерметаллидных никелевых сплавов серии ВКНА и ВИН.

Достижение характеристик жаропрочных сплавов возможно посредством легирования, а также варьируя технологические параметры его

направленной кристаллизации и термической обработки. В последнее время, как и для жаропрочных никелевых сплавов, исследования воздействия внешних факторов на макро- и микроструктуру дополняется исследованиями «тонкой структуры» – структурно-фазового состояния.

Жаропрочные интерметаллидные сплавы серии ВКНА, условно – первого и второго поколения – ВКНА-1В и ВКНА-4У, имеют достаточно простую систему легирования (Ni-Al-Cr-Ti-Mo-W), отливаются как с равноосной поликристаллической, направленно закристаллизованной дендритной и монокристаллической структурой. Упомянутые сплавы, как правило, не подвергаются специальной высокотемпературной структурообразующей термической обработке, в отличие от жаропрочных никелевых сплавов. Для этих сплавов рекомендованы режимы термической обработки лишь для снятия напряженного поверхностного состояния. Повышение жаропрочности интерметаллидных сплавов следующего поколения серии ВИН (ВИН1, ВИН2, ВИН3, ВИН4) за счет упрочнения твердого раствора никеля (γ -фаза) такими тугоплавкими химическими элементами, как рений и тантал, оказало влияние как на фазовый состав, так и структурно-фазовое состояние сплавов. Следствием стала необходимость проведения термической обработки обязательной степени технологического процесса при изготовлении полуфабрикатов [1–5]. Сплаву ВИН1 (ВКНА-25), несмотря на присутствие в составе рения до 1,5% масс, рекомендована непродолжительная термическая обработка при температуре 1000°C. Разработчиками сплава проведены исследования макро- и микроструктуры, которые показали, что сплав ВИН1 не претерпевает значительных структурных изменений, потому рекомендован режим термической обработки, снижающий литейные и механические поверхностные напряжения. При этом, структурно-фазовое состояние сплава осталось без внимания.

В представленном докладе авторы демонстрируют исследования режимов термической обработки на ренийсодержащие сплавы марок ВИН1 и ВИН4 [6–8].

Материалы и методы

Объектами исследований были монокристаллы с кристаллографической ориентацией (КГО) [111] интерметаллидных никелевых сплавов нового поколения марок ВИН1 и ВИН4. Сплавы выплавлены на опытно-промышленной установке VIM-50 (Германия) вакуумным индукционным методом. Монокристаллы методом LMC (liquid metal cooling) на отечественной серийной установке типа УВНС-5 (с шлюзовой камерой и алюминием качестве жидкометаллического охладителя) [9–11].

Для расчета химического состава экспериментальных сплавов применяли методику компенсации дисбаланса легирования, разработанную Г.И. Морозовой [12]. Так, сплавы, имеющие показатель дисбаланса легирования в пределах $-0,02 \leq \Delta E < 0,02$, сбалансированы и имеют низкую склонность к выделению разупрочняющих топологически плотноупакованных (ТПУ) фаз.

Исследованиям предваряло определение критических температур исследуемых сплавов – солидус (T_S) и ликвидус (T_L) методом дифференциального термического анализа (ДТА) на калориметре DSC 404 F1 Pegasus.

Исследования структурные проводили методом растровой микроскопии на электронном микроскопе JSM-840 (Япония). Расшифровку фаз проводили методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D/Max-2500. Периоды решеток γ' и γ -фаз и их количество определяли при комнатной температуре дифрактометрическим методом на установке ДРОН-3М с использованием компьютерной программы «Outset».

Размерное несоответствие периодов кристаллических решеток γ' и γ -фаз (D) рассчитывали по формуле Вульфа-Брэгга $D = (a_\gamma - a_{\gamma'})/a_\gamma$ [13, 14]:

$$D = (a_\gamma - a_{\gamma'}) / a_\gamma \quad (1),$$

где a_γ – период решетки γ -фазы, $a_{\gamma'}$ – период решетки γ' -фазы.

Испытания на растяжении с определением показателей длительной прочности проводили по стандартной методике согласно ГОСТ 10145-81 [15].

Результаты исследований

Составы исследуемых интерметаллидных сплавов ВИН1 и ВИН4, в пределах паспортных интервалов легирования, проведен таким образом, что показатели дисбаланса легирования ΔE для сплавов составляли соответственно, 0,0 и 0,006. Это значит, что составы сплавов сбалансированы и пригодны к проведению исследований.

Установлено, что солидус интерметаллидного сплава ВИН1 составляет 1344°C, сплава ВИН4 – 1310°C; ликвидус ВИН1 – 1380°C, ВИН4 – 1384°C; солвус (температура полного растворения γ' -фазы) ВИН1 – 1260°C, ВИН4 – 1270°C. Таким образом, увеличение суммарного содержания тугоплавких легирующих элементов – в составе сплава ВИН4, кроме вольфрама, молибдена и рения, присутствует тантал, способствовало росту интервала кристаллизации: 74°C для ВИН4 и 36°C для ВИН1. Также, увеличение содержание γ' -образующих элементов – тантал и большее количество титана, привели к росту температуры полного растворения ($T_{пр}$) и к незначительному повышению объемной доли гамма штрих-фазы в сплаве ВИН4 – 92% об., в то время, как для ВИН1 – 89% об.

Близкие значения солвуса $T_{пр}$ позволили проводить исследования двух интерметаллидных сплавов при одних температурных режимах. Основываясь на ранее проведенных при разработке сплава ВИН4 исследованиях, была подобран первый режим термической обработки [6]. Монокристаллы [111] интерметаллидных ренийсодержащих сплавов ВИН1 и ВИН4 прошли термическую обработку по следующим параметрам:

- гомогенизирующий отжиг при температуре $(T_{пр} - (10 \div 20))^\circ\text{C}$ в течение 5 ч – режим ТО № 1;
- гомогенизирующий отжиг при температуре $(T_{пр} + (0 \div 10))^\circ\text{C}$ в течение 5 ч – режим ТО № 2;
- гомогенизирующий отжиг при температуре $(T_{пр} + (20 \div 30))^\circ\text{C}$ в течение 5 ч – режим ТО № 3.

При этом температура загрузки и выгрузки образцов сплавов составляла 800°C .

Зависимость структурно-фазового состояния монокристаллов интерметаллидного сплава ВИН1 от режимов термической обработки.

Рентгеноструктурный анализ позволил установить, что повышение температуры проводимого отжига привело к росту параметра кристаллической решетки γ -фазы. Исследования сплава ВИН1 заключались в определении параметров кристаллических решеток γ' - и γ -фаз, объемного содержания фаз и мисфит γ/γ' и испытании на жаропрочность с определением времени до разрушения (Таблица 1).

Таблица 1

Показатели структурно-фазового состояния интерметаллидного сплава ВИН1

Состояние сплава	Период кристаллической решетки a, нм		Мисфит γ/γ' , %	Объемное содержание, %	
	γ' -фазы	γ -фазы		γ -фазы	γ' -фазы
литое	0,3575	0,3593	0,50	11,0	89,0
после термической обработки № 1	0,3575	0,3598	0,64	11,0	89,0
после термической обработки № 2	0,3575	0,3599	0,66	9,9	90,1
после термической обработки № 3	0,3575	0,36	0,69	7,0	93,0

Сравнительное исследование структурных показателей образцов сплава после термической обработки показало, что при неизменности значения параметра кристаллической решетки γ' -фазы наблюдается рост параметра кристаллической решетки γ -фазы. Следствием этого является рост значения мисфита γ/γ' . Кроме того, происходит характерный для никелевых сплавов распад γ -фазы и увеличение объемного содержания γ' -фазы. Как правило, подобные изменения приводят к росту времени до разрушения и жаропрочности в целом (рис.1).

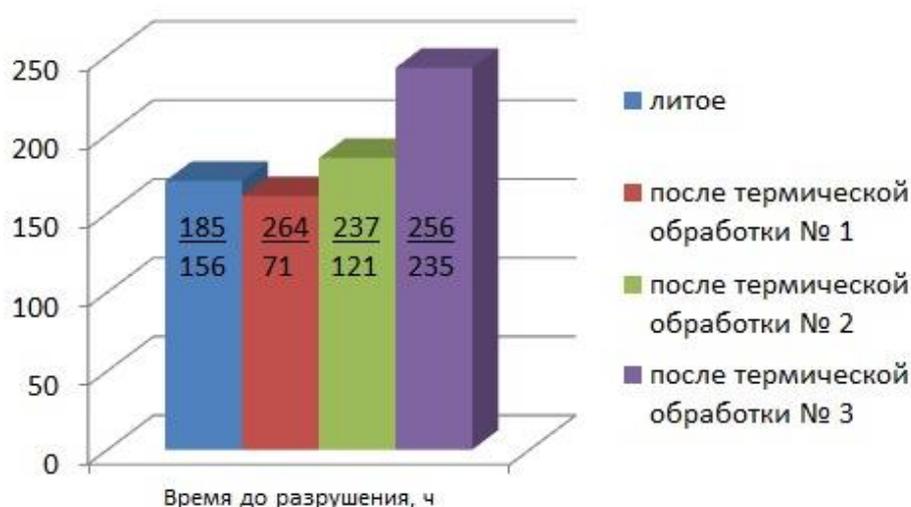


Рис. 1 – Результаты испытаний интерметаллидного сплава ВИН1 на длительную прочность при температуре 1100°C и нагрузке 100 МПа

Проведенные после испытаний сплава ВИН1 на длительную прочность исследования микроструктуры, показали, что после термической обработки по всем проведенным режимам в прослойках γ -фазы произошел типичный для жаропрочных никелевых сплавов распад γ -фазы и выделение вторичной γ' -фазы, повышающей жаропрочность. Состав сплава остался двухфазным (рис. 2).

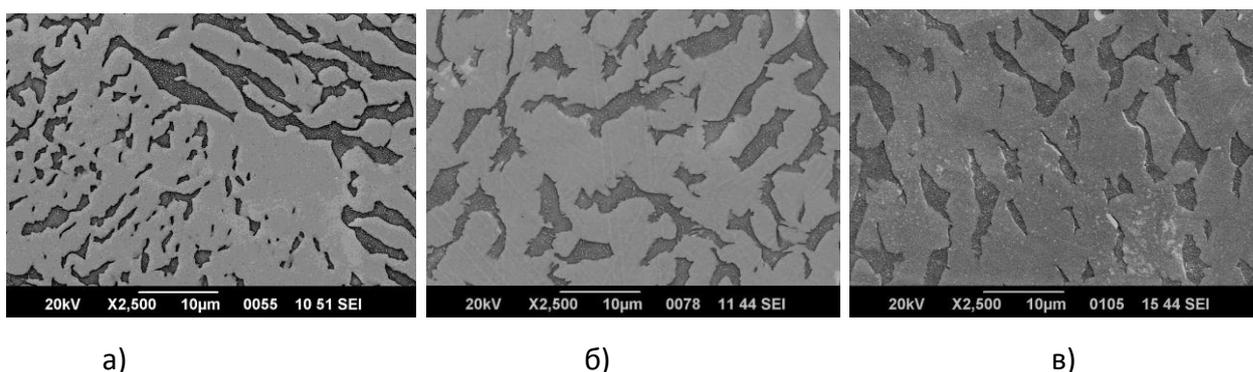


Рис. 2 – Микроструктура рабочей части испытанных на длительную прочность образцов сплава ВИН1 после термической обработки и испытаний на длительную прочность ($\tau^{1100}_{\sigma=100\text{МПа}}$): а) по режиму №1, б) по режиму №2, в) по режиму №3

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа установлено: после испытаний структурно-фазовые параметры образцов сплава остались практически без изменений. Мисфит γ/γ' как в рабочей части образца, так и в головке остался на уровне значений для сплава после термической обработки, – (0,67-0,69).

Незначительный разброс в значениях времени до разрушения при испытаниях сплава ВИН1 после термической обработки № 3 и отсутствие колебаний мисфита γ/γ' в рабочей части и головке образца после испытаний свидетельствуют о стабильности фазового состава сплава и правильности подобранного режима термической обработки.

Зависимость структурно-фазового состояния монокристаллов интерметаллидного сплава ВИН4 от режимов термической обработки.

Исследования структурно-фазовых параметров сплава ВИН4 после термической обработки по трем режимам подтвердили общую тенденцию роста

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

мисфита γ/γ' и долговечности никелевых сплавов (таблица 2, рис. 3).

Таблица 2

Показатели структурно-фазового состояния интерметаллидного сплава ВИН4

Состояние сплава	Период кристаллической решетки a, нм		Мисфит γ/γ' , %	Объемное содержание, %	
	γ' -фазы	γ -фазы		γ -фазы	γ' -фазы
литое	0,3578	0,3589	0,31	8,0	92,0
после термической обработки №1	0,3579	0,3596	0,47	6,9	93,1
после термической обработки № 2	0,358	0,36	0,56	6,8	93,2
после термической обработки № 3	0,3578	0,36	0,61	5,6	94,4

Образцы после испытаний подвергли рентгеноструктурному анализу. Установлено, что вне зависимости от режима, что значения мисфита γ/γ' образцов сплава ВИН4 после термической обработки, находятся в одном диапазоне со значениями мисфита в головке образца. При этом мисфит γ/γ' в рабочей части образца на 15–20% меньше, чем в головке. Можно предположить следующее: ввиду того, что в рабочей части образца помимо термических напряжений на сплав оказывают влияние повышенные напряжения от приложенной нагрузки, диффузионные процессы протекают активнее, чем в головке образца. Металлографические исследования это подтверждает (рис. 4, 5).

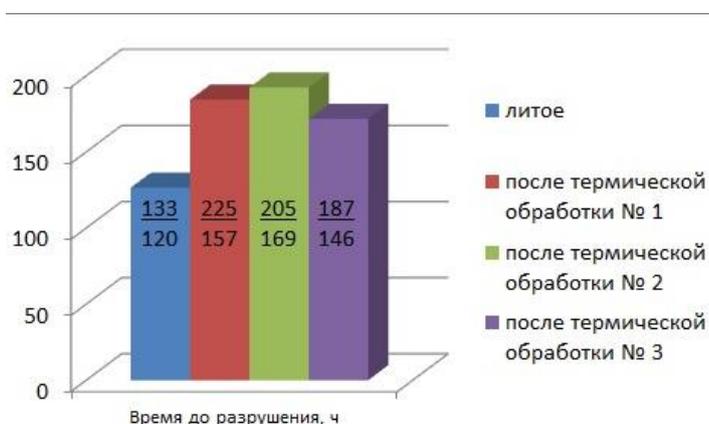


Рис. 3 – Результаты испытаний интерметаллидного сплава ВИН4 на длительную прочность при температуре 1100°C и нагрузке 100 МПа

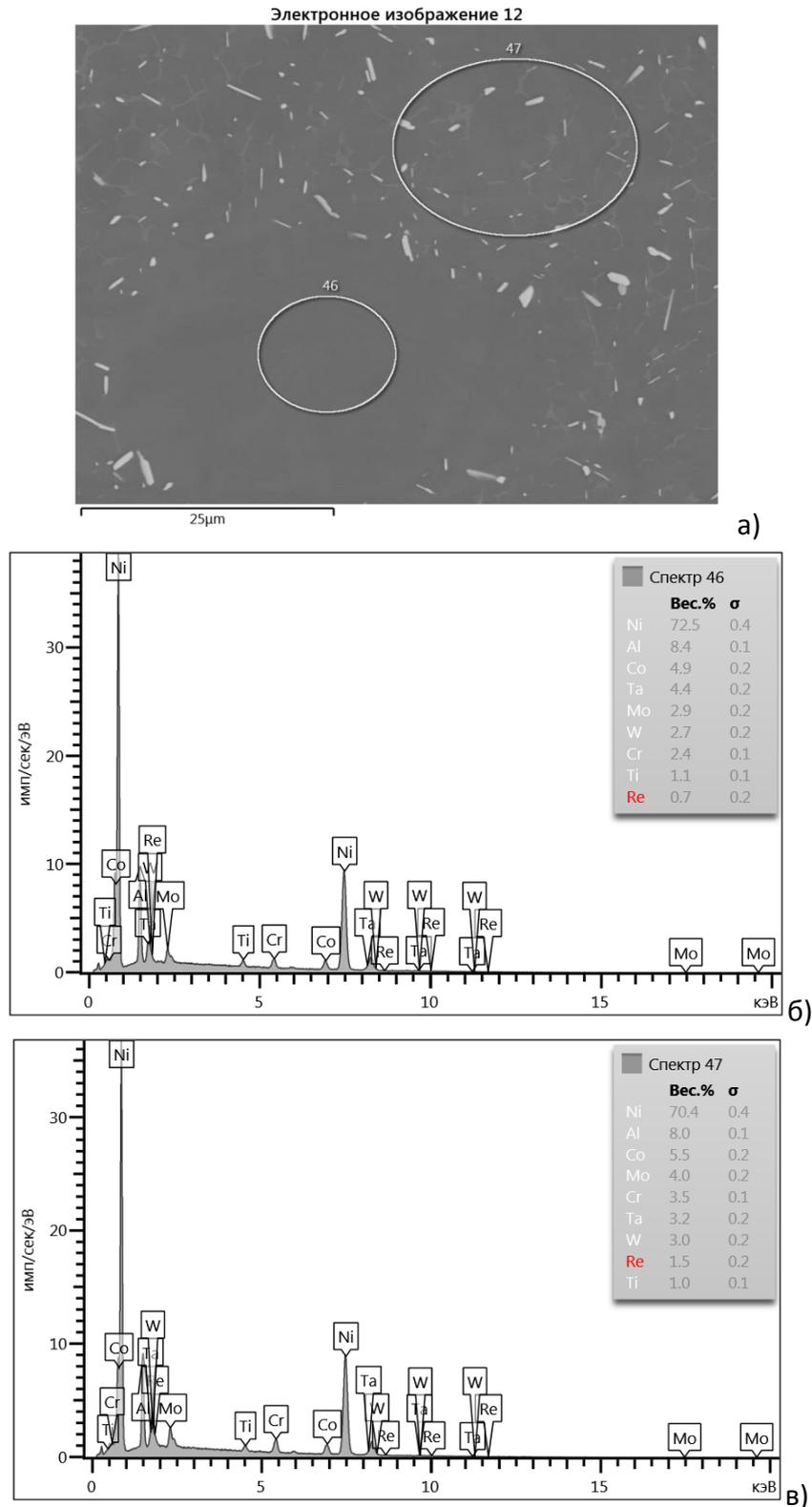


Рис. 4 – Локальный химический анализ образца сплава ВИН4 после термической обработки по режиму №3 и испытаний на длительную прочность ($\tau^{1100}_{\sigma=100\text{МПа}} = 187 \text{ ч}$)

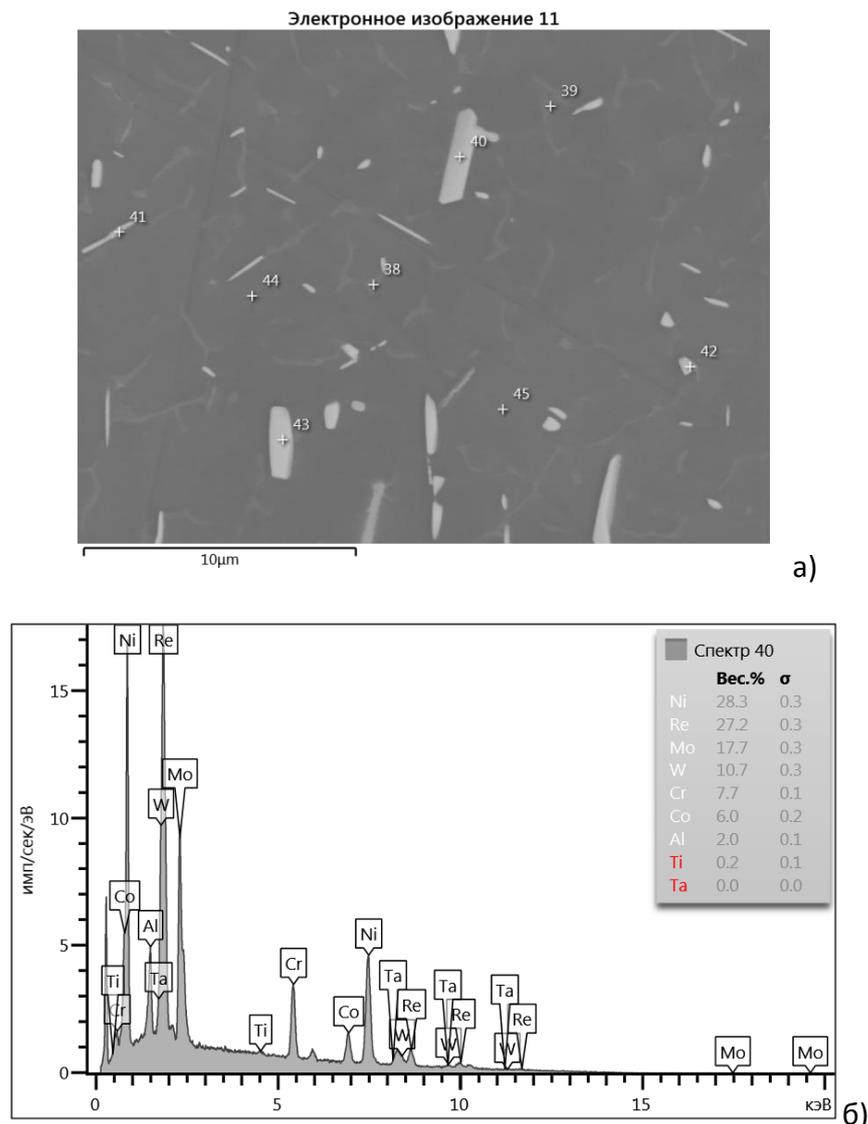


Рис. 5 – Локальный химический анализ образца сплава ВИН4 после термической обработки №3 и испытаний на длительную прочность ($\tau^{1100}_{\sigma=100\text{МПа}} = 187$ ч) в межосном пространстве

Микроструктура образца после термической обработки и испытаний приведена на рисунке 4. Следует обратить внимание на выделенные спектры γ' -фазы в межосном пространстве – 46, ось дендрита γ/γ' , пронизанная пластинами фазы, с тугоплавкими химическими элементами – 47.

Структура, представленная на рисунке 5, позволит более подробно проанализировать частицы с тугоплавкими элементами. Области спектров 40 и 43 демонстрируют фазы, содержащие тугоплавкие легирующие элементы

Re, Mo и W, которые выделяются в осях дендритов γ/γ' , обедняя γ -твердый раствор.

В исследованиях, проводимых ранее, в том числе при участии Г.И. Морозовой, выделение подобных фаз также наблюдалось. Они были обозначены как фаза γ_k . Было показано, что γ_k – упрочняющая интерметаллидные сплавы фаза, имеющая больший, чем у γ -фазы период кристаллической решетки. В нашем случае влияние выделений частиц γ_k -фазы неоднозначно ввиду неравномерности расположения и значительная разница в размерах и широкого диапазона значений времени до разрушения.

Авторами принято решение на последующих этапах исследования влияния температурно-временных параметров термической обработки на интерметаллидный сплав нового поколения марки ВИН4 обратиться к двухступенчатой обработке, применяемой для жаропрочных никелевых сплавов.

Обсуждение и заключения

По результатам проведенных изысканий был найден режим термической обработки образцов интерметаллидного сплава ВИН1, позволивший повысить мисфит γ/γ' и время до разрушения, обеспечив незначительный разброс в результатах испытаний.

Описанные в докладе исследования в очередной раз подтверждают: формирование структурно-фазового состояния жаропрочных литейных интерметаллидных никелевых сплавов после термической обработки зависит в большей степени от легирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-38-00260 «Исследование закономерностей формирования структурно-фазового состояния жаропрочных литейных интерметаллидных сплавов на основе никеля после различных режимов термической обработки».

Литература

1. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Фесенко Т.В., Колодочкина В.Г. Исследование влияния ликвационной неоднородности на структуру и долговечность интерметаллидных сплавов на основе никеля // Материаловедение. 2014. №6. С. 7–12.
2. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Жаропрочные литейные интерметаллидные сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 57–60.
3. Аргинбаева Э.Г., Базылева О.А., Тимофеева О.Б., Назаркин Р.М. Влияние термической обработки на структуру и свойства жаропрочного интерметаллидного сплава на основе никеля // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2016. № 3 (108). С. 21 – 26. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-3-55-68.
4. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Унчикова М.В., Костенко Ю.В. Влияние высокотемпературного отжига на структуру и свойства сплавов на основе интерметаллида Ni_3Al // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2016. № 1 (106). С. 112- 122. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-1-112-122.
5. Каблов Е.Н., Бунтушкин В.П., Базылева О.А. Высокотемпературные конструкционные материалы на основе алюминид никеля // Авиационные материалы и технологии. Избранные труды «ВИАМ». 2007. С. 65–69.
6. Влияние легирования, технологий литья и термической обработки на структуру и свойства интерметаллидных сплавов на основе никеля [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.01 / Э.Г. Аргинбаева. - М., 2014. - 26 с.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

8. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Стратегические направления развития конструкционных материалов и технологий их переработки для авиационных двигателей настоящего и будущего //Автоматическая сварка. 2013. № 10. С. 23–32.

9. Сплав на основе интерметаллида Ni_3Al : пат. №2434068 Рос. Федерация; опубл. 20.11.2011. Бюл. 2011. №32 (Каблов Е.Н.)

10. Сплав на основе интерметаллида Ni_3Al и изделие, выполненное из него: пат. №2256716 Рос. Федерация; опубл. 20.07.2005. Бюл. 2005. №20. (Каблов Е.Н.)

11. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Шестаков А.В., Колядов Е.В. Структурные параметры и механические свойства интерметаллидного сплава на основе никеля, полученного методом направленной кристаллизации // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 12. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.08.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-1-1

12. Морозова Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // МиТОМ. 2012. №12. С. 52–58.

13. Самойлов А.И., Назаркин Р.М., Моисеева Н.С. Определение мисфита во фрагментированных монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №5. ст. 02 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.08.2017).

14. Моисеева Н.С., Назаркин Р.М. Межфазные напряжения в монокристаллических литейных никелевых жаропрочных сплавах //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №11. Ст.01 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.08.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-1-1

15. Соловьев А.Е., Голынец С.А., Хвацкий К.К., Асланян И.Р. Проведение статических испытаний при растяжении на машинах фирмы

Zwick/Roell // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №8. Ст.12.
(URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 29.08.2017). DOI:
10.18577/2307-6046-2015-0-8-12-12.

УДК 678.76

Разработка светопрозрачных огнестойких полимерных материалов с повышенной адгезией к силикатным стеклам

Development of optical transparent, fire resistant materials with high adhesion to silicate glasses

Новаков И.А.¹, д.х.н., Борисов С.В., Кочнов А.Б.

Ваниев М.А., д. т. н.

Novakov I.A., Borisov S.V., Kochnov A.B., Vaniev M.A.

president@vstu.ru; borisov.volgograd@yandex.ru; koch@vstu.ru vaniev@vstu.ru

¹ *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ВолгГТУ»)*

Аннотация:

Описаны полимер-мономерные композиции, содержащие поливинилбутираль, фосфорхлорсодержащий диметакрилат и 2-гидроксипропилметакрилат и характеризуемые значениями динамической вязкости 5,9 – 196,4 Па·с. Выявлено, что воздействие на смесь указанных компонентов излучения сверхвысокой частоты позволяет многократно интенсифицировать приготовление растворных композиций. Получаемые радикальной полимеризацией на их основе сополимеры характеризуются высокими значениями кислородного индекса (до 32,5 % об.), адгезии клеевого

соединения стекло-стекло (до 30,5 МПа), светопрозрачностью и безосколочностью при ударе.

Ключевые слова:

поливинилбутираль, микроволновое излучение, фосфорсодержащий диметакрилат, пониженная горючесть, стеклополимерные композиции.

Abstract:

Polymer-monomer compositions, containing polyvinylbutyral, phosphorus- and chlorine-containing dimethacrylate and 2-hydroxypropylmethacrylate, are first developed. It was established that short-termed microwave irradiation the mix of this components allowed to intensify the process of solutions preparing. Obtained with radical polymerization on base of this solutions copolymers have high limited oxygen index (up to 32,5 % vol.), adhesion of glass-glass connections (up to 30,5 МПа), optical transparency and impact resistance.

Keywords:

polyvinylbutyral, microwave irradiation, phosphorus-containing dimethacrylate, low combustibility, glass-polymer compositions.

Среди полимерных материалов оптического назначения, выпускаемых отечественной и зарубежной промышленностью, поливинилбутираль (ПВБ) характеризуется высокой теплостойкостью, эластичностью, адгезией к различным субстратам, в том числе – силикатным стеклам, что позволяет применять его в производстве безопасных стеклополимерных конструкций. Однако указанный термопласт, как и большинство получаемых на его основе полимерных композиционных материалов, обладает высокой горючестью. Известно, что применение фосфорсодержащих метакрилатов позволяет повышать огнестойкость полимерных материалов, получаемых с их участием [1]. Нами разработаны полимерные композиционные материалы на основе

ПВБ, фосфорхлорсодержащего диметакрилата ФОМ-II (ди(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфоната) и 2-гидроксипропил-метакрилата (ГПМА) [2, 3].

В настоящем докладе представлены результаты исследования реологического поведения полимер-мономерных растворных композиций ПВБ, ФОМ-II и ГПМА, в том числе, и после воздействия микроволнового излучения, а также оптических, адгезионных характеристик и огнестойкости сополимеров варьируемого состава, полученных на их основе.

Экспериментальная часть

Динамическую вязкость полимер-мономерных композиций измеряли с помощью ротационного вискозиметра Брукфильд LV-DV-II+Pro при 30 °С с использованием шпинделя SC4-27.

Микроволновое воздействие осуществляли посредством установки, снабженной магнетроном OM75S(31) с частотой излучения 2,465 ГГц и мощностью 800 Вт. Навески композиций составляли ~ 10 г.

Морфологический анализ композиций в процессе их приготовления осуществляли с помощью микроскопа ЛабоМед-3 (вариант 1).

Бромное число определяли бромид-броматным методом [4]. За итог принимали среднеарифметическое значение результатов статистической обработки данных двадцати анализов с доверительной вероятностью 0,95.

Для проведения исследований использовали образцы сополимеров, полученные как радикальной полимеризацией в присутствии 1 % масс. пероксида бензоила при температуре 60 °С, так и фотополимеризацией с использованием 0,3 % масс. фотоинициатора 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанона (ESACURE KL 200) и излучения мощностью 250 мВт/м² в диапазоне длин волн 315 – 400 нм.

Коэффициент светопропускания сополимеров определяли для пластинок толщиной 1 мм с помощью спектрофотометра СФ-2000 без использования

кювет.

Огнестойкость сополимеров оценивали посредством определения кислородного индекса в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89.

Адгезию к силикатным стеклам (в системе стекло-стекло) определяли по ГОСТ 9438.

Испытания на ударную прочность (при падении груза) осуществляли с помощью прибора «Константа У-2» со стальным бойком с диаметром 20 мм, массой груза 1 кг и высотой падения 0,1 м. Образцы представляли собой однослойные триплексы 10 x 10 см. Толщина стекол и полимерного слоя составляла 3 и 1 мм, соответственно.

Обсуждение результатов

Нами ранее было установлено [5], что растворимость ПВБ в ФОМ-II при нормальных условиях превышает 10 % масс. Для снижения высокой вязкости получаемых растворов использовали ГПМА в качестве сомономера-разбавителя. Определено, что при увеличении его содержания динамическая вязкость указанных растворов существенно снижается (см. рисунок 1).

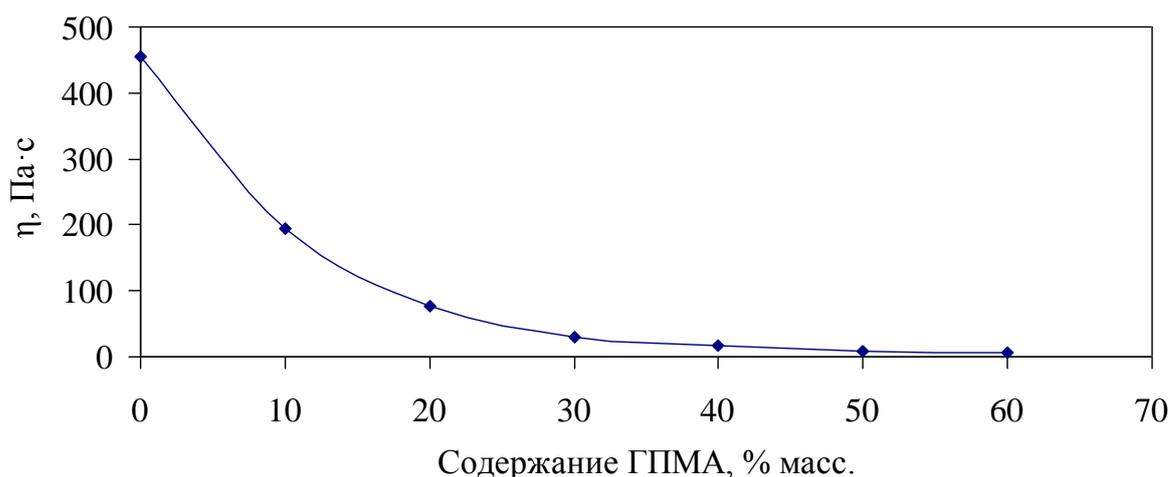


Рисунок 1. - Зависимость динамической вязкости полимер-мономерных растворов от содержания ГПМА при содержании ПВБ 10 % масс.

объекты в конечном состоянии представляли собой прозрачные растворы. Экспериментально установлено, что время растворения ПВБ в смесях ФОМ-II – 2-ГПМА при температуре 20 °С составляет около 36 часов. Применение микроволнового излучения позволило сократить время рассматриваемого процесса до 30 секунд. Это, вероятно, обусловлено тем, что при наложении электромагнитного воздействия сверхвысокой частоты происходит резкое увеличение амплитуды колебаний молекул и их фрагментов, рост температуры по всему объему и, как следствие, интенсивное проникновение мономеров в полимерный субстрат с дальнейшим ускоренным протеканием процесса набухания и переходом композиции в состояние раствора.

На рисунке 2 представлены микрофотографии, иллюстрирующие состояние полимер-мономерной системы, включающей 10 % ПВБ, 30 % ФОМ-II и 60 % ГПМА, в зависимости от времени растворения при комнатной температуре и периодическом перемешивании (см. рисунки 2 а, б, в). Для сравнения приведена фотография, демонстрирующая влияние микроволнового излучения на процесс растворения ПВБ (рисунок 2 г).

Таблица 1

Сравнительные данные по определению бромного числа в зависимости от способа получения и соотношения компонентов полимер-мономерных растворных композиций (ПМК)

Соотношение компонентов ПМК, % масс			Бромное число, г/100 г ПМК	
ФОМ-II	ГПМА	ПВБ	ПМК, полученные без воздействия микроволнового излучения	ПМК, полученные в результате воздействия микроволнового излучения
30	60	10	79,59	79,47
40	50	10	81,85	81,91
50	40	10	84,97	84,91

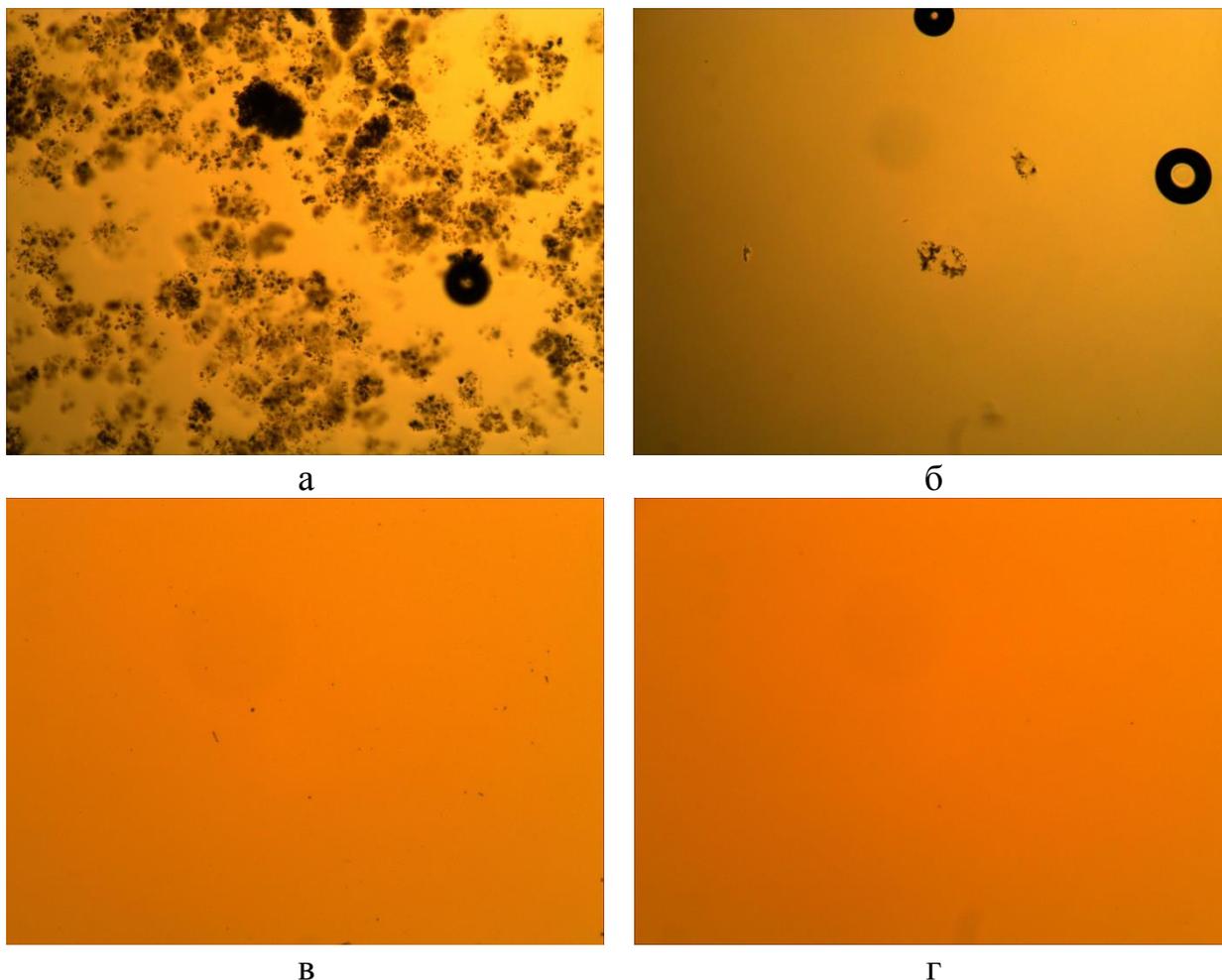


Рисунок 2 – Микрофотографии полимер-мономерных композиций.

Увеличение $\times 100$. Соотношение ФОМ-II:ГПМА:ПВБ – 30:60:10 % масс.

а – состояние по истечении 2 минут после перемешивания; б – состояние по истечении 20 минут после перемешивания; в – состояние объекта по истечении 36 часов после совмещения компонентов и периодического перемешивания; г – состояние объекта, который после совмещения компонентов был подвергнут микроволновому воздействию в течение 30 секунд.

Измерение динамической вязкости (η) показало, что для растворов ПВБ, полученных действием микроволнового излучения, характерны несколько иные значения η (рисунок 3). Это, вероятно, связано с изменением структурной организации этих растворов, а именно, различием в характере и уровне ассоциативных взаимодействий компонентов ПМК в зависимости от их соотношения.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

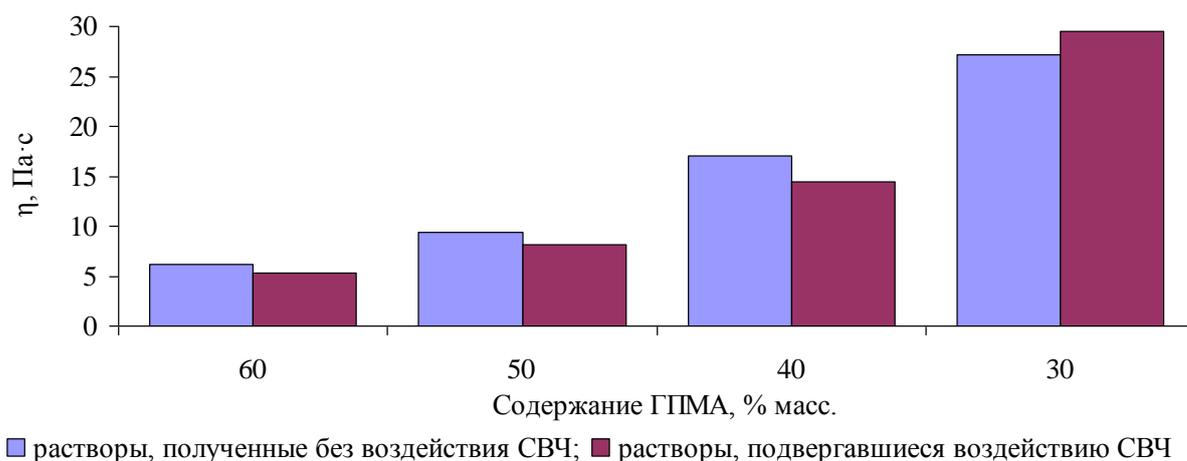


Рисунок 3. – Динамическая вязкость (η) 10 % растворов ПВБ в зависимости от способа получения и содержания ГПМА.

Образцы сополимеров, полученные термо-, или фотоиницированной полимеризацией изучаемых полимер-мономерных растворов, представляют собой бесцветные и прозрачные материалы с содержанием гель-фракции (сшитых структур) в пределах 92 – 95 % масс. На рисунке 4 представлены зависимости коэффициента светопропускания исследуемых сополимеров от содержания компонентов исходных ПМК.

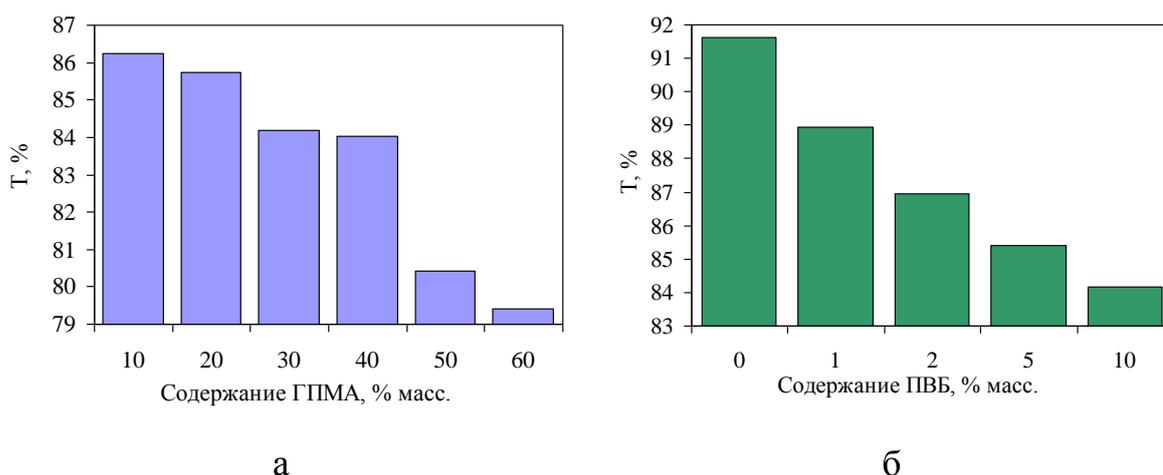


Рисунок 4. - Зависимость коэффициента светопропускания ($\lambda = 676$ нм) сополимеров от содержания (% масс.) ГПМА (а) или ПВБ (б) в исходных ПМК
а – доля ПВБ 10 % масс.; б – соотношение ФОМ-П к ГПМА – 2:1.

Из данных рисунка следует, что при увеличении содержания ГПМА или растворенного ПВБ имеет место определенное снижение коэффициента светопропускания, однако в целом сополимеры отличаются достаточно хорошими оптическими свойствами.

Найденные величины кислородного индекса позволяют отнести полученные сополимеры к группе материалов с повышенной огнестойкостью. Кроме того, установлено, что в условиях сдвига адгезионная прочность клеевых соединений в образцах типа стекло-стекло, полученных фотополимеризацией композиций на основе ФОМ-II, ПВБ и ГПМА, в 2 – 4 раза выше по сравнению с образцами, адгезионный слой которых образован полимеризацией только ФОМ-II (см. таблицу 2).

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Таблица 2

Сравнительные свойства гомополимеров ФОМ-II и ПВБ, а также материалов, полученных полимеризацией изученных ПМК

Компоненты полимер-мономерных композиций, % масс.			Свойства гомополимеров и сополимеров	
ФОМ-II	ГПМА	ПВБ	Кислородный индекс ¹ , % об.	Адгезионная прочность ² , МПа
-	-	100	≤ 21	≥ 8,0 ³
100	-	-	33,0	7,2
80	10	10	32,5	19,8
70	20	10	31,0	15,3
60	30	10	29,5	13,7
50	40	10	28,5	26,5
40	50	10	26,0	30,5
30	60	10	24,0	21,6
63,3	31,7	5,0	30,5	22,5
65,2	32,8	2,0	31,0	29,4
66,0	33,0	1,0	31,0	22,3
67,1	32,9	-	-	18,7

1 – образцы получены в условиях термополимеризации; 2 – образцы получены в условиях фотополимеризации; 3 – требования ГОСТ 9438.

В целом, достигаемый уровень адгезии соответствует требованиям ГОСТ 9438, предъявляемым к пленкам на основе ПВБ, используемым для изготовления триплексных стекол.

Оценка комплекса свойств изученных полимерных материалов свидетельствует о том, что для практического применения подходит ряд составов исходных полимер-мономерных композиций, например со следующим соотношением компонентов (% масс.): ФОМ-II (40) - ГПМА (50)

- ПВБ (10). Полученные на основе этой ПМК сополимеры характеризуются адгезией (в условиях сдвига) к силикатному стеклу 30,5 МПа, величиной кислородного индекса 26,0 об. % и коэффициентом светопропускания 84 % при длине волны 675 нм, что позволит их использовать в качестве адгезионного полимерного слоя в многослойных стеклополимерных изделиях (триплексах) огнестойкого исполнения.

Результаты испытания на ударную прочность, представленные на рисунке 5, иллюстрируют преимущества вышеуказанной фотополимеризующейся композиции с точки зрения целостности триплекса по сравнению с образцом, в роли которого выступил стандартный триплекс на основе поливинилбутиральной пленки, используемый для остекления легкового автомобиля.



Рисунок 5 – Результаты испытания на удар:

слева – стандартный триплекс с поливинилбутиральной пленкой
справа – триплекс, изготовленный из силикатных стекол с фотоотвержденным слоем на основе композиции, содержащей, % масс.:

ФОМ-II (40) - ГПМА (50) - ПВБ (10)

Выводы

Исследованы особенности реологических свойств впервые разработанных полимер-мономерных растворных композиций и установлено влияние количества (мет)акрилатного мономера-разбавителя ГПМА на снижение значений динамической вязкости растворов с целью улучшения их свободно-литьевых качеств. Установлена высокая эффективность микроволнового воздействия, заключающаяся в резком сокращении времени растворения поливинилбутираля в используемых метакрилатах. Сополимеры, получаемые в условиях термо- и/или фотоиницированной полимеризации, обладают оптической прозрачностью, огнестойкостью и повышенной адгезией к силикатным стеклам. Это дает основание рекомендовать разработанные композиции для использования в качестве заливочных при изготовлении безопасных стеклополимерных конструкций типа триплексов и подобных, в том числе в огнестойком исполнении.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Литература

1. Бахтина, Г. Д. Радикальная (со)полимеризация метакриловых производных фосфоновых и фосфорных кислот и получение с их применением полимерных материалов пониженной горючести: дис. д-ра. хим. наук / Г. Д. Бахтина. – Волгоград, 2001. – 364 с.
2. Пат. 2551660 РФ, МПК C08F2/48, C08F220/26, C08L29/14, C08L33/14, C08L43/02. Фотополимеризующая композиция / А.Б. Кочнов, С.В. Борисов, М.А. Ваниев, Г.Д. Бахтина, Н.В. Сидоренко, И.А. Новаков; ВолгГТУ. - 2015.
3. Светопрозрачные полимерные материалы с повышенной адгезией к силикатному стеклу и огнестойкостью / И.А. Новаков, С.В.

Борисов, А.Б. Кочнов, М.А. Ваниев // Клеи. Герметики. Технологии. - 2016. - № 7. - С. 11-14.

4. Торопцева, М. А. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, М. В. Бондаренко; под ред. А. Ф. Николаева. – Л. «Химия», 1972. – 416 с.

5. Изучение фосфорсодержащих полимер-мономерных композиций на основе поливинилбутираля / С.В. Борисов [и др.] // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: межвуз. сб. науч. Ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – Вып. 7. – С. 161-165.

УДК 620.194.22/ 620.169.1/ 620.199

**Оценка влияния поверхностной и структурной модификации на
озоностойкость вулканизатов**

Бочкарёв Е.С.¹; Тужиков О.О.¹, д.т.н.; Буравов Б.А.¹; Сычев Н.В.¹

Bochkarev E.S.; Tuzhikov O.O.; Buravov B.A.; Sychev N.V.

w_tovn@mail.ru, tuzhikovoleg@mail.ru, buravov@yandex.ru, cand@vstu.ru

¹ *Волгоградский государственный технический университет,
Россия, Волгоград*

Аннотация:

В работе проведены исследования по оценке влияния поверхностной и структурной модификации вулканизатов на основе каучуков общего назначения на их физико-механические свойства и характеристические параметры озоностойкости. Были исследованы параметры процессов структурообразования, физико-механические свойства вулканизатов и их озоностойкость. Озоностойкость полученных вулканизатов исследовали с применением методики «ТОМ».

Ключевые слова:

озоностойкость, модификация, резины, строение

Abstract:

This paper research the influence of surface and structure modification on increase of ozone resistance, physical and mechanical properties of vulcanizates. Parameters of structure formation processes, physical and mechanical properties of vulcanizates and their ozone resistance were investigated. It is examined the ozone resistance property with technique "TOM".

Keywords:

ozone resistant, modification, rubber, structure.

Введение

При использовании резиновых изделий в реальных условиях эксплуатации, при действии различных динамических и/или статических нагрузений, действии агрессивных факторов происходит изменение их начальных физико-механических характеристик, условно называемое «старением». Одним из агрессивных факторов старящих резину является озон. В связи с этим, информация о долговечности эластомера, в том числе изменение физико-механических свойств, условия потери эластичности и целостности материала под действием агрессивных факторов (температура, присутствие озона либо других агрессивных сред), является достаточно важной и актуальной, в том числе при разработке новых эластомерных материалов для изготовления технических изделий и конструкций [ссылки на не нашу литературу, учебник и свежую 2–3 шт.].

Учитывая, что озонное старение эластомеров не меняет механизмов разрушения, протекающих в полимерной матрице изделия, использование методов его оценки дают достаточно хорошую информативность о долговечности полимера, что является актуальным, особенно при разработке новых резинотехнических изделий, планируемых к использованию в жестких условиях эксплуатации.

Нами были использованы резины различного состава, с применением, как промышленных, так и стандартных рецептур на основе каучуков общего назначения.

Поверхностную модификацию вулканизата проводили гипохлоритом натрия, структурную – введением насыщенного высокомолекулярного вещества и вулканизирующих агентов, позволяющих получить

вулканизационную моносulfидную, полиsulfидную вулканизационную сетку, а так же бессерную структуру вулканизата.

Экспериментальная часть

Поверхностную модификацию вулканизованных смесей осуществляли по следующей схеме: образцы в ненапряженном состоянии подвергались воздействию водным раствором гипохлорита натрия с содержанием активного хлора 94 г/дм^3 в течение 20, 40, 60, 120 минут. Затем промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе. В исследованиях использовали материал автомобильных камер Барнаульского шинного завода.

Влияние механизма структурообразования вулканизатов на их озоностокость оценивали на эластомерных композициях, полученных с использованием различного типа вулканизирующих агентов, позволяющих получить вулканизационную моносulfидную (Тиурам Д), полиsulfидную (Сера + сульфенамид Ц) вулканизационную сетку, а так же бессерную структуру вулканизата полученную, с использованием перекисных систем (F-40 Пероксимон). Для нивелирования влияния типа наполнителя использовали инертную к действию озона и не участвующую в процессах структурирования белую сажу. Исследование проводилось с использованием вулканизатов резиновых смесей на основе двух типах каучуков общего назначения, отличающихся структурой полимерной цепи: СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15. Рецептуры с серной (S), тиурамной (Т) и перекисной (Р) вулканизирующими группами приведены в таб. 1 и 2.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Таблица 1

Состав резиновой смеси на основе СКИ-3

Ингредиент	СКИ-3 S	СКИ-3 P	СКИ-3 T
	масс.ч.		
СКИ-3	100		
БС-120	50		
Zn O	5		
Стеариновая кислота	1,5		
Глицерин	1		
Тиурам D	0,2	-	2
Сульфенамид Ц	1,5	-	-
Сера	2,0	-	0,5
Пероксимон F-40	-	3	-

Таблица 2

Состав резиновой смеси на основе СКМС-30 АРКМ-15

Ингредиент	СКМС-30 S	СКМС-30 P	СКМС-30 T
	масс.ч.		
СКМС-30 АРКМ-15	100		
БС-120	50		
Zn O	5		
Стеариновая кислота	1,5		
Глицерин	1		
Тиурам D	0,2	-	2
Сульфенамид Ц	1,5	-	-
Сера	2,0	-	0,5
Пероксимон F-40	-	3	-

Дополнительно были проведены исследования влияния введения в резиновую смесь термопластичного насыщенного полимера на озоностойкость эластомерных композиций таб.3.

Таблица 3

Состав резиновой смеси на основе СКН-26

Ингредиент	БНК+С10	БНК+С20	БНК+С30	БНК+С40	БНК+С50
	м.ч.	м.ч.	м.ч.	м.ч.	м.ч.
СКН-26	90	80	70	60	50
СЭВА	10	20	30	40	50
ТУ П324	50				
Ацетонанил Н	1,5				
Оксид цинка	5				
Стеариновая к-та	1,5				
Пероксимон F-40	4				

Вулканизацию резин изучали методом безроторной вулканометрии, реометром MonTech MDR 3000 Professional [1].

Физико-механические испытания проводились с использованием разрывной машины Zwick\Roell Z010 [2].

Определение сопротивления раздиру проводили по методу [3].

Твердость вулканизатов измеряли твердомером ТН200 [4]

Стойкость образцов вулканизатов к термическому старению проводили с использованием термошкафа Binder 9010-0192 по методу [5].

Испытания образцов вулканизатов на озоностойкость в плоско-напряженном состоянии по методике [6]. Оценку модифицирующего действия проводили по параметрам «время до начала разрушения» и «скорость разрушения основного периода», определяемого отношением $1/\tau$, где τ – время разрушения в основном периоде.

Обсуждение результатов

Химизм процессов образования вулканизационных сеток рассмотрен авторами [7–8]. Необходимо отметить, что при вулканизации резин в присутствии тиурама, формирование структуры вулканизата на основе СКИ-3 проходит с разрывом двойной связи и формированием мономерного отрезка цепи с насыщенной С-С связью. Таким образом, в этом случае, происходит снижение общей неопределенности формируемой вулканизированной структуры, в отличие от других рассмотренных вариантов структурообразования в присутствии серы и пероксида, что, вероятно, должно приводить к повышению сопротивления действия озона.

Результаты исследования поверхностной модификации (таблица 4, рисунок 1) свидетельствуют, что при воздействии гипохлорита на вулканизаты происходит изменение свойств поверхности, которое характеризуется увеличением показателя «время до начала разрушения» и снижением количества поглощенного озона в этом периоде. Определено

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

оптимальное время экспозиции раствором модифицирующего агента, при котором достигается максимальное значение базового показателя озоностойкости «время до начала разрушения», а так же снижается скорость разрушения в основном периоде.

Таблица 4

Влияние времени экспозиции модифицирующего раствора на озоностойкость вулканизатов

образец	Модуль Юнга, МПа	τ_p , с	τ до начала разрушения, с	Погл. озон до начала разрушения, мг
Bel_0	924.50	20.44	46.44	0.07
Bel_20	893.90	25.12	49.12	0.05
Bel_40	972.72	17.68	51.50	0.05
Bel_60	989.48	20.52	49.24	0.06
Bel_120	964.88	27.46	48.06	0.06

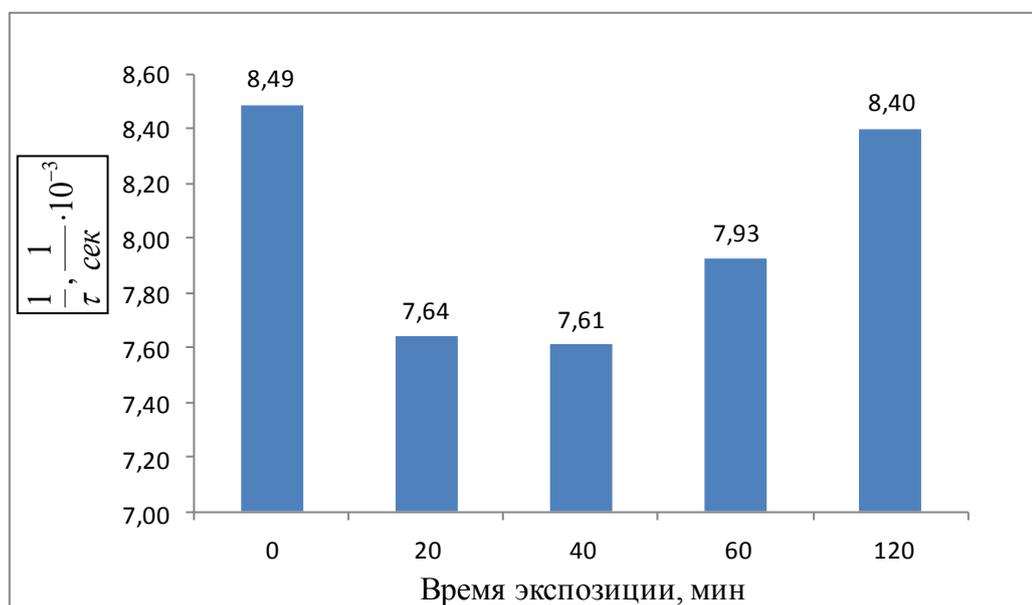


Рис. 1 – Зависимость скорости разрушения от выдержки в модифицирующем растворе

Полученный результат может быть объяснен тем, что после обработки окислителем в мягких условиях, модификация протекает по двойным связям поверхности вулканизата, снижая ее реакционную способность по

отношению к озону. При этом изменяется механизм формирования «зародышей» разрушения, который в дальнейшем оказывает влияние на разрушение материала в основном периоде.

Однако увеличение времени экспозиции свыше 40 минут приводит к ухудшению показателей, что может быть объяснено возможными процессами охрупчивания поверхности и, как следствие, формированием микротрещин на ней, в дальнейшем играющих отрицательную роль.

Исследование влияния структуры сформированного вулканизата на его озоностойкость проводили на вулканизатах, полученных при использовании разных вулканизирующих групп. Для обеспечения равных условий вулканизации проводили предварительные реометрические исследования резиновых смесей с целью определения оптимальных условий вулканизации, которые использовали в дальнейшем при вулканизации образцов резин. Графические зависимости прибора MDR-3000 professional представлены на рисунках 2–4. Результаты математической обработки показаны в табл. 5–6.

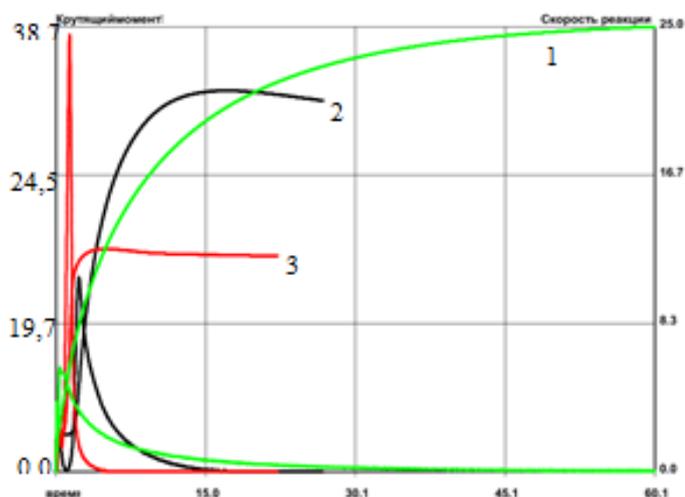


Рис. 2 – Вулканизационная кривая резиновых смесей на основе СКИ-3
1 – F-40 перекись; 2 – Сера + сульфенамид ц; 3 – Тиурам Д

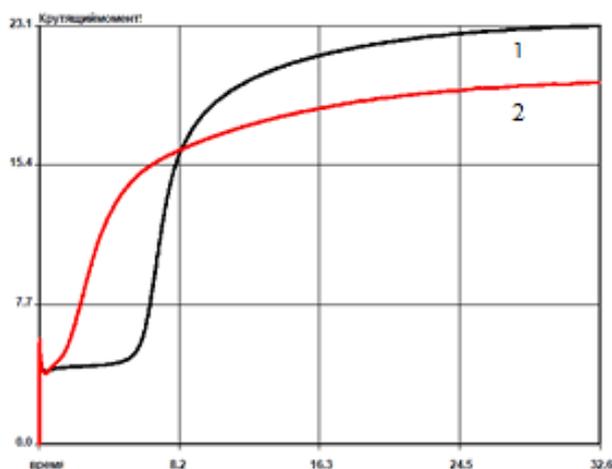


Рис. 3 – Вулканизационная кривая резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 (серная и тиурамная вулканизирующая группа)
1 – Сера + сульфенамид ц; 2 – Тиурам Д

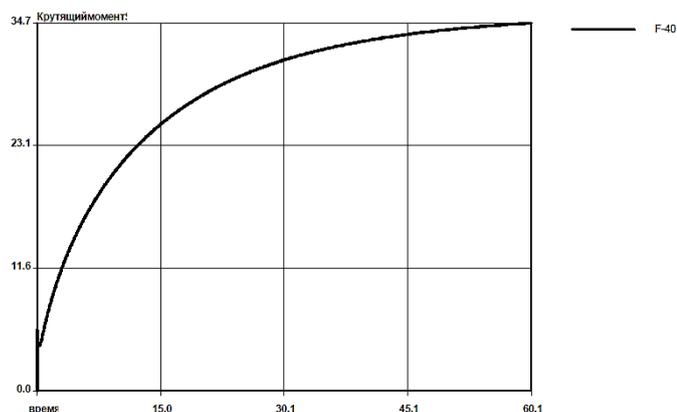


Рис. 4 – Вулканизационная кривая резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 (пероксидная вулканизирующая группа)

Из представленных графических зависимостей видно, что механизм формирования вулканизатов с применением различных вулканизирующих систем сильно отличается друг от друга. Формирование структуры вулканизата в присутствии перекиси и тиурама протекает со значительно меньшим индукционным периодом, чем формирование структуры в присутствии серной вулканизирующей группы. Однако структурообразование в присутствии серной вулканизирующей группы характеризуется большими скоростями процесса в основном периоде. Для вулканизатов на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ – 15

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

наибольшими значениями крутящего момента характеризуются резиновые смеси, вулканизуемые в присутствии перекиси.

Таблица 5

Реологические характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3

Смесь \ Параметр	СКИ-3 S	СКИ-3 Т	СКИ-3 Р
Минимальный крутящий момент S'_{\min} , dNm	2.88	2.83	4.22
Максимальный крутящий момент S'_{\max} , dNm	34	19.89	39.71
Время достижения 90% от полной вулканизации ТС 90, мин	8.7	2.01	26.71
Скорость вулканизации в основном периоде $v_{\text{осн}}$, 1/сек	0.0025	0.0162	0.0007

Таблица 6

Реологические характеристики резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15

Смесь \ Параметр	СКМС-30 S	СКМС-30 Т	СКМС-30 Р
Минимальный крутящий момент S'_{\min} , dNm	3.98	3.88	4.25
Максимальный крутящий момент S'_{\max} , dNm	23.09	19.95	34.66
Время достижения 90% от полной вулканизации ТС 90, мин	15.25	15.32	31.96
Скорость вулканизации в основном периоде $v_{\text{осн}}$, 1/сек	0.0018	0.0012	0.0005

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Для всех полученных вулканизатов определены основные физико-механические показатели. Результаты представлены в табл. 7–8.

Полученные данные физико-механических свойств практически полностью коррелируют с данными реометрических исследований.

Таблица 7

Физико-механические свойства вулканизатов на основе СКИ-3

Смесь	СКИ-3 S	СКИ-3 Т	СКИ-3 Р
Условная прочность, МПа	23.6	24.5	17.6
Относительное удлинение, %	791.6	780.1	530.8
Ост. удлинение, %	0	0	0
Твердость по Шор А, у.е.	69	72	74
$\tau_{\text{релакс.}}$, с	30.38	24.62	21.95

Таблица 8

Физико-механические свойства вулканизатов на основе СКМС-30 АРКМ-15

Смесь	СКМС-30 S	СКМС-30 Т	СКМС-30 Р
Условная прочность, МПа	8.52	11.2	6.97
Относительное удлинение, %	566.1	639.1	301.2
Ост. удлинение, %	7	12	0
Твердость по Шор А, у.е.	65	63	71
$\tau_{\text{релакс.}}$, с	31.15	21.86	16.1

При анализе физико-механических свойств, показано, что наличие в вулканизате преимущественно полисульфидных сшивок различной сульфидности позволяет образцу диссипировать энергию, действующую на образец, задействовав большее количество связей, при этом увеличиваются такие параметры, как прочность при разрыве, относительное удлинение и эластичность. Наличие С-С сшивок приводит к понижению указанных параметров, что показано в таблицах 7-8. Так же, можно заметить, что относительное удлинение для разных типов кучуков (СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15), вулканизованных тиурамом и системой сульфенамида с серой

имеет обратный характер, однако несколько повышенное значение относительного удлинения для СКМС-30 АРКМ-15 характеризуется особенностью структуры самого каучука, который, в отличие от СКИ-3, обладает меньшим значением неопределенности, и отличается механизмом структурообразования. Данные факты подтверждают, что в вулканизатах на основе СКМС-30 АРКМ-15 в отличие от СКИ-3 наблюдается формирование структуры с меньшей плотностью сшивок и их регулярностью, что сохраняет большую подвижность сегментов и их более свободное перемещение друг относительно друга. Данный факт подтверждается более высоким остаточным удлинением таблица 8.

Значения релаксационного параметра, так же указывают на наличие различного строения поперечных сшивок, большим временем релаксации обладают вулканизаты имеющие преимущественно полисульфидные сшивки. Озоностойкость полученных вулканизатов исследовали с применением методики «ТОМ» [6], результаты испытаний представлены на рис. 5–6.

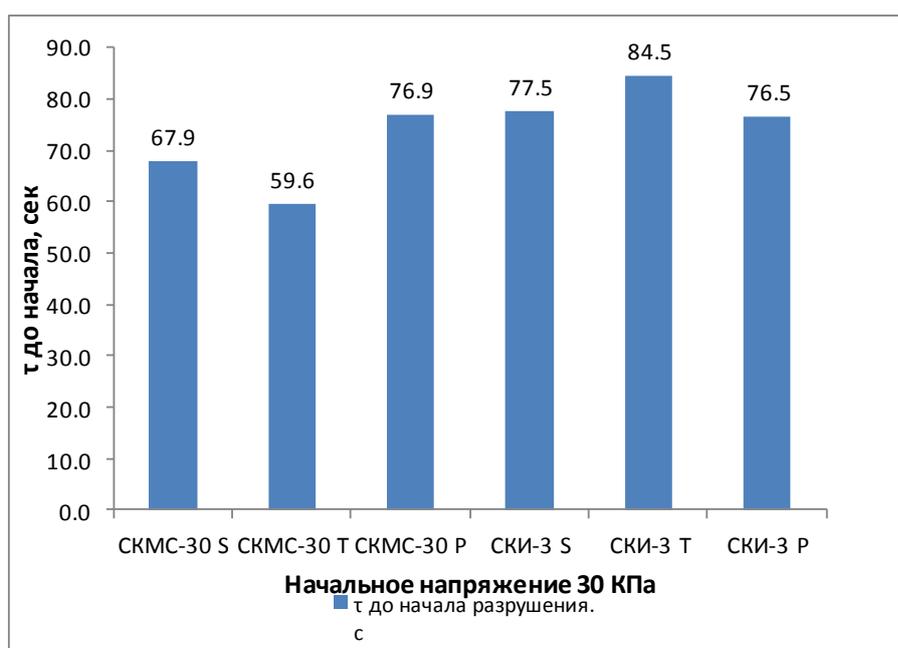


Рис. 5 – Зависимость времени до начала разрушения от типа вулканизирующих групп

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

В используемой методике базовым показателем озоностойкости принимают показатель «время до начала разрушения», измеряемый в секундах. Вторым показателем, характеризующим озоностойкость эластомерных материалов, является «скорость разрушения» в основном периоде.

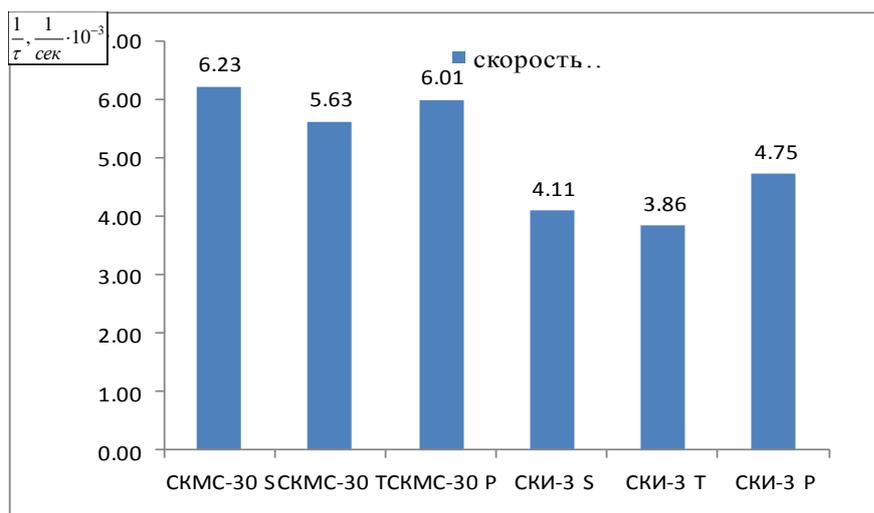


Рис. 6 – Зависимость скорости разрушения от типа вулканизирующих групп

Представленные результаты свидетельствуют, что наилучшими показателями озоностойкости исследуемых образцов обладают резины на основе СКИ-3 полученные в присутствии тиурама. Эти вулканизаты обладают наибольшими значениями времени до начала разрушения и меньшими скоростями разрушения в основном периоде. Это полностью согласуется с литературными данными по формированию структуры вулканизата в присутствии тиурама, в результате чего в вулканизате формируется пониженное количество реакционных двойных связей. Вулканизация СКИ-3 в присутствии серных вулканизирующих систем приводит к формированию полисульфидных сшивок, которые имеют несколько низшую, чем двойные связи, но сравнимую с ними, высокую реакционную способность по отношению к озону. Перекисная вулканизация СКИ-3 фактически не сказывается на неопределенности получаемых

вулканизатов, что и подтверждено проведенными испытаниями, показывающими худшие показатели озоностойкости.

Озоностойкость резин на основе СКМС-30-АРКМ-15 имеют худшие характеристики по сравнению с образцами на основе СКИ-3, и имеют обратную тенденцию в зависимости от используемой вулканизирующей группы, что, вероятно, свидетельствует о преобладающем вкладе строения самого каучука. В случае стирольного каучука, наилучшими показателями обладают вулканизаты, полученные в присутствии перекисной вулканизирующей группы.

Исследования влияния введения насыщенных полимеров в составы эластомерных композиций исследовали с применением смесей на основе бутадиеннитрильного каучука.

Как и в предыдущем случае, первоначально были проведены вулканметрические исследования (рис. 7 и табл. 9)

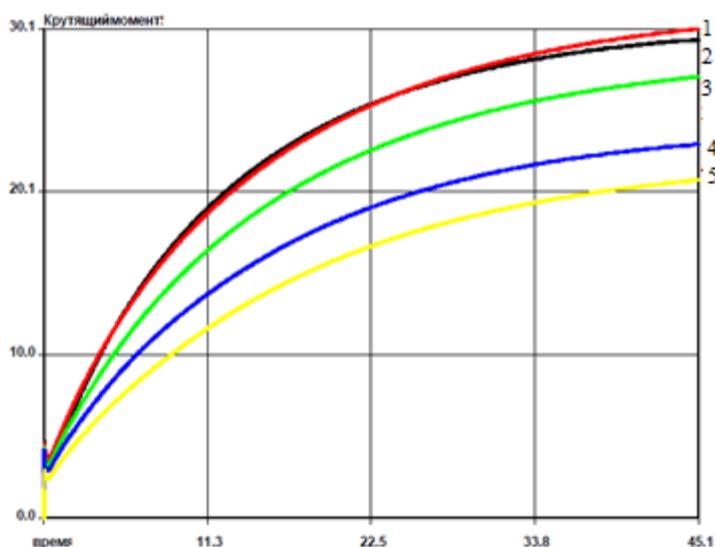


Рис. 7 – Кривые вулканизации резиновых смесей на основе БНК-26 (перекисная вулканизирующая группа)
1 – СЭВА 10 м.ч.; 2 – СЭВА 20 м.ч.; 3 – СЭВА 30 м.ч.; 4 – СЭВА 40 м.ч.;
5 – СЭВА 150 м.ч.

Таблица 9

Влияние СЭВА на реологические характеристики резиновых смесей на основе БНК-26

Смесь Параметр	БНК+С10	БНК+С20	БНК+С30	БНК+С40	БНК+С50
Минимальный крутящий момент S'_{\min} , dNm	3.15	3.61	3.23	2.9	2.42
Максимальный крутящий момент S'_{\max} , dNm	29.47	30.14	27.18	23.02	20.82
Время достижения 90% от полной вулканизации ТС 90, мин	26.83	28.82	29.5	29.59	31.35
Скорость вулканизации в основном периоде $v_{\text{осн}}$, 1/сек·10 ⁻²	3.98	3.69	3.61	3.58	3.39

Из представленных данных видно, что введение СЭВА от 10 до 50 массовых частей приводит к увеличению, а затем к снижению максимального и минимального крутящего момента (рис. 7), с максимумом для смесей с содержанием 20 массовых частей. Такое характер может быть связан с изменением механизма структурообразования матрицы БНК-26 и проявлением СЭВА свойств высокомолекулярного пластификатора, не участвующего в процессе структурообразования, который при охлаждении формирует внутри сшитого вулканизата собственную «инертную» фазу. В пользу этого свидетельствует снижение скорости вулканизации в главном периоде, увеличение времени достижения плато вулканизации, снижение модуля и увеличение степени набухания полимера в керосине.

Влияние СЭВА на физико-механические свойства вулканизатов на основе БНК-26

Параметр \ Смесь	Смесь				
	БНК+С10	БНК+С20	БНК+С30	БНК+С40	БНК+С50
Условная прочность f_p , МПа	21.3	21.9	20.4	19.8	18.8
Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	197	256	198	193	187
Остаточное удлинение ϵ , %	0	4	4	8	8
Твердость Шор А, у.е.	77	79	81	84	86
Сопротивление раздиру T_S , кН/м	9.7	13.2	16.8	16.8	19.7
Термоокислительное старение (T=125°C ,24 ч.)					
Условная прочность f_p , МПа	15.7	17.8	17.2	16.1	17.4
Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	126	140	125	118	127
Остаточное удлинение ϵ , %	0	0	0	4	4
Твердость Шор А, у.е.	82	84	86	88	89
К σ	0.74	0.81	0.84	0.81	0.92
К ϵ	0.64	0.55	0.63	0.61	0.68

По данным физико-механических свойств видно, что увеличение содержания СЭВА приводит к незначительному снижению прочностных характеристик, сильно влияя на увеличение остаточного удлинения, при этом наблюдается увеличение твердости изделий.

Влияние на озоностойкость полученных вулканизатов в присутствии СЭВА представлено в табл. 11.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Таблица 11

Озоностойкость вулканизатов на основе БНК-26 * в присутствии СЭВА

Смесь Параметр	БНК+С10	БНК+С20	БНК+С30	БНК+С40	БНК+С50
σ , КПа	0.32	0.39	0.44 (0.73)	0,56 (0.79)	0,63 (0.84)
$\tau_{\text{релакс.}}$, с	34.00	34.00	44.90 (22.54)	49.00 (26.04)	53.00 (31.05)
τ до начала разрушения, с	174.7	515.0	2441.8 (364.4)	2241.8 (2241)	2241.8 (2241)
Погл. озон до начала разруш., мг	0.47	0.66	0.00 (0.46)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
τ разруш, с	174.90	115.00	(1.8)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Погл. озон в процессе разрушения, мг	0.38	0.12	0.01	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)

* в скобках указаны значения, полученные при начальном нагружении 90 КПа

Показано, что присутствие инертного полимера сказывается на релаксационных характеристиках композита, что свидетельствует о увеличении ползучести получаемых материалов, увеличивая время достижения равновесного состояния при заданном напряжении в образце. Изменяется характер разрушения резиновых изделий: при содержании СЭВА 30 массовых частей разрушение образца при начальном нагружении 30 КПа не происходит. А содержание СЭВА 40 массовых частей защищает образец при высоких начальных нагружениях (90 КПа), переводя получаемый композит в разряд озоностойких полимерных материалов, на уровень резин на основе СКЭПТ и бутилкаучука.

Заключение

В результате проведенных исследований проведена оценка влияния рецептурной и поверхностной модификации вулканизатов на основе каучуков общего назначения с использованием методики ТОМ (*Техническая Озоностойкость Материалов*).

Показана возможность увеличения характеристических показателей озоностойкости резин при их поверхностной обработке мягким окислителем. Дополнительно определено, что влияние на озоностойкость оказывает не только структура каучука, но и значительно оказывает влияние вулканизирующая система резиновой смеси. Применение насыщенных каучуков в составах эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков, с целью придания получаемым резинам повышенной озоностойкости, должно сопровождаться анализом изменения физико-механических свойств конечного материала.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Литература

1. ГОСТ Р 54547-2011 Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров.
2. ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.
3. ГОСТ 262-93 Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы).
4. ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А.
5. ГОСТ 9.024-74 Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению.
6. О. О. Тужиков, Автоматизированный комплекс для экспресс-испытаний образцов вулканизатов "ТОМ-1000". Методика проведения испытаний. / Тужиков О. О. – ТОО Промышленные исследования и разработки, В., 2010. – С. 13.
7. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров / Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнева В. А., 2-ое изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – С. 376

8. Ф. Гофманн, Вулканизация и вулканизирующие агенты / пер. с нем. Вольф А. Н. и др., под ред. проф. Поддубного И. Я. – Л.: Химия, 1966. – С. 462.

УДК 678.747.2

Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы

Resistance to effect elevated temperature and humidity of heat-resistant carbon fiber reinforced plastics on basis phthalonitrile matrix

Валевин Е.О.¹; Зеленина И.В.¹; Бухаров С.В.²

Valevin Evgeniy Olegovich¹, Zelenina Irina Viktorovna¹,

Bukharov Sergey Viktorovich²

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»*

²*ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия*

²*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia*

Аннотация:

Работа посвящена исследованию свойств термостойких углепластиков на основе фталонитрильной матрицы после длительного воздействия повышенной влажности и температуры.

Ключевые слова:

термостойкие углепластики, тепловлажностное воздействие, водо- и влагопоглощение, механические свойства.

Abstract:

Work is devoted to research of properties heat-resistant carbon fiber composites on the basis of phthalonitrile matrix after long influence of the increased humidity and temperature.

Keywords:

heat-resistant carbon composites, heat and humidity exposure, water and moisture absorption, mechanical properties.

Введение

В настоящее время материаловедение активно развивается в направлении создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) с высокими рабочими температурами, предназначенных для применения в узлах и конструкциях двигателей летательных аппаратов и космической техники. В этой связи особое внимание привлекают ПКМ с диапазоном рабочих температур 300–400°C. Повышенный интерес к таким материалам, как в России, так и за рубежом, связан с работами по созданию военной и гражданской авиационной и ракетной техники нового поколения, предусматривающими применение ПКМ в теплонагруженных узлах и элементах конструкций [1, 2].

Для вертолетных двигателей третьего поколения с целью повышения их весовой эффективности ставится задача по замене рабочего колеса центробежного компрессора (РКЦК), выполненного из титанового сплава, на РКЦК из ПКМ. Для перспективного вертолетного двигателя разрабатываемого ОАО «Климов» ФГУП «ЦИАМ» определен облик РКЦК из углепластика на рабочую температуру свыше 300°C. Рабочее колесо центробежного компрессора из ПКМ должно эксплуатироваться в широком диапазоне климатических условий при температурах окружающей среды от –60°C до +60°C (+300°C рабочая температура), а также при повышенной температуре и влажности (в тропических условиях). В ФГУП «ВИАМ»

разработано термостойкое связующее марки ВСН-31 на основе фталонитрила и углепластики на его основе марок ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН предназначенные для изготовления элементов РКЦК.

К ПКМ авиационного назначения предъявляется комплекс требований, заключающийся в сочетании низкой плотности, высоких механических свойств, которые сохраняются или меняются в допустимых интервалах в процессе эксплуатации изделий из них. Для таких материалов предъявляются требования по сохранению данных свойств [3], в том числе в неблагоприятных климатических условиях.

В процессе хранения авиационной техники (базирования на аэродроме) на изделия и конструкции из ПКМ воздействуют факторы окружающей среды (температура, влажность, солнечная радиация, циклическое изменение температуры и др.), которые являясь активаторами старения, способствуют развитию физико-химических процессов в материалах и за время эксплуатации изделий (25–30 лет) могут существенно снизить их прочностные свойства [4–11].

При разработке новых материалов необходимо установить причину изменений прочностных свойств материала, для чего требуется проведение испытаний по оценке влияния климатических факторов на структуру материала, его релаксационные и фазовые превращения, на возникновение возможных деструктивных процессов, происходящих в материале в процессе климатического старения. Подобные исследования помогут более точно оценить влияние климатических факторов на ПКМ, указать на слабые стороны материала, технологии или режимов формования еще на стадии разработки материала и опытной конструкции.

Одними из наиболее значимых климатических факторов, влияющих на свойства ПКМ в процессе хранения и эксплуатации изделий из них, являются влажность и повышенная температура [12, 13]. Лабораторные

тепловлажностные испытания занимают существенно меньшее время по сравнению с натурными испытаниями по ГОСТ 9.906, проводятся, как правило, на форсированных режимах при совместном воздействии повышенной температуры и влажности. Исследование особенностей влагопоглощения полимерных матриц и ПКМ различных классов в лабораторных условиях позволяет оценить влияние повышенной влажности на свойства материалов. Исследования влияния повышенной влажности на термостойкие полимерные матрицы практически не проводились, а имеющиеся данные по изменению свойств данных материалов зачастую отрывочны и не дают достаточных сведений о поведении термостойких ПКМ на их основе в условиях повышенной влажности.

Действие влаги проявляется не только в возможном химическом взаимодействии с компонентами композиционного материала (полимерная матрица, наполнитель). Вода, диффундируя в различные микродефекты материала, при циклических перепадах температур может вызвать увеличение размера данных дефектов за счет собственного расширения в местах концентрации остаточных напряжений, ослабление взаимодействия на границе раздела фаз и др. [14, 15]. Сорбированная вода зачастую приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице, увеличению подвижности макромолекул и релаксации внутренних напряжений, что влечет за собой снижение температуры релаксационных переходов, в частности температуру стеклования, определяющую температурную область эксплуатации конструкций из ПКМ [16, 17]. В связи с этим необходимо проводить исследования изменения релаксационного поведения матрицы после тепловлажностного воздействия с помощью таких современных методов как термомеханический анализ (ТМА), динамический механический анализ (ДМА), дифференциальная сканирующая калориметрия

(ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия).

На сегодняшний день подобные исследования наиболее полно проводились на ПКМ на основе эпоксидных матриц [6, 7, 9, 14, 16], которые нашли широкое применение в различных отраслях машиностроения. Изучение влияния условий повышенной влажности на термостойкие матрицы и ПКМ на их основе является весьма актуальной задачей из-за все более обширного применения подобных материалов в современном машиностроении. Помимо этого подобные исследования позволяют накапливать экспериментальные и теоретические данные при создании ПКМ, стойких к воздействию климатических факторов.

Объекты и методы

Представителями перспективных термостойких полимерных материалов являются фталонитрильная матрица и ПКМ на её основе [18–20].

Новое порошковое фталонитрильное связующее разработано на основе высокотемпературных мономеров с температурой плавления 186–190°C и конечной температурой термической обработки до 350°C. Полимеризация исходных олигомеров осуществляется по нитрильным группам с образованием тепло- и термостойких циклических структур – триазиновых, фталоцианиновых и др. и без выделения летучих низкомолекулярных продуктов реакции, что обеспечивает низкую пористость материала. [20].

В качестве объектов исследований рассматривались образцы отвержденного ненаполненного фталонитрильного связующего марки ВСН-31 (разработка ФГУП «ВИАМ», ТУ 1-595-12-1376-2013, патент РФ) и образцы конструкционных углепластиков на его основе марок ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН. В качестве армирующего наполнителя были использованы углеродные длинноволокнистые наполнители (ткань равнопрочная, высокомодульный жгут), обеспечивающие оптимальное взаимодействие с

матрицей для достижения необходимых физико-механических характеристик композиционного материала конструкционного назначения.

Образцы отвержденного связующего ВСН-31 (ТУ 1-595-12-1376-2013, разработка ФГУП «ВИАМ», патент РФ) были получены путем его отверждения с последующей термической обработкой при температуре 350°C. Образцы углепластиков (ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН) вырезали из заготовок в виде плит, полученных методом прессования, и отвержденных по режиму, аналогичному получению образцов отвержденного связующего.

При проведении тепловлажностных испытаний были выбраны значения температур 20, 40 и 60°C. Повышенные температуры при тепловлажностных испытаниях позволяют интенсифицировать процессы сорбции, но не приводят к процессам, которые не должны протекать в ожидаемых условиях эксплуатации.

Значения относительной влажности при проведении тепловлажностных испытаний составляли 85% и 98%, как наиболее распространенные и максимальные значения в реальных климатических условиях. Приведенные значения факторов для тепловлажностных режимов испытаний нашли широкое отражение в целом ряде работ, посвящённых исследованию влияния климатических факторов на свойства ПКМ.

Исследования влияния поглощенной влаги на изменения релаксационного поведения при нагреве матрицы и углепластиков проводили методом термомеханического анализа (ТМА), исследование изменения температуры начала термоокислительной деструкции осуществлялось методом ТГА на приборе синхронного термического анализа. Механические испытания образцов углепластиков до и после тепловлажностного воздействия проводили на стандартных образцах по ГОСТ 25602-80 (сжатие), ГОСТ 25604-82 (статический изгиб), РД-50-675-88 (межслоевой сдвиг) на установке LFM-100 (Швейцария).

Результаты

В результате исследований влияния повышенной влажности было установлено, что равновесное влагопоглощение фталонитрильной матрицы после воздействия различных тепловлажностных условий составляет от 0,33 до 0,80%, что в 2–5 раз меньше по сравнению с другими полимерными связующими (1,6–4,4%), в том числе с температурами стеклования выше 200°C (табл. 1).

Таблица 1

Параметры сорбции и свойства полимерных связующих различной химической природы после воздействия повышенной температуры 60 °С и влажности 85%

Отвержденное связующее	Равновесное влагопоглощение, %	Время достижения равновесного влагопоглощения, сутки	Температура стеклования	
			в исходном состоянии Tg сух, °С	после увлажнения Tg влаж, °С
эпоксидные				
ВСЭ-1212	2,9-3,2	60-90	187	173
ВСЭ-17	3,2	90	200	179
ВСЭ-22	1,7	60	172	157
изоциануратное				
ВСИ-23	2,3-2,8	15	255	-
имидные				
БМИ-связующие***	3,3-4,4	-	220-350	180-200
РМР-15***	1,6	-	330-370	280
фталонитрильное				
ВСН-31	0,6-0,8	15-20	>420	>420

*** Водопоглощение для сравнения (условия: 70 °С, в воде, 14суток).

Равновесного влагопоглощения определяются условиями увлажнения и имеют величину от 0,86 до 1,10% для ВКУ-38ТР и от 0,59 до 0,66% для ВКУ-38ЖН. Невысокие значения изменения массы в процессе тепловлажностных испытаний дают основание предполагать сохранение стабильности

геометрических размеров изделий и конструкций из данных материалов в процессе эксплуатации.

Ход кинетической кривой сорбции можно отнести к традиционному для ПКМ псевдофиковскому характеру сорбции, который косвенно свидетельствует об отсутствии сильного набухания образцов и химического взаимодействия сорбированной воды с полимерной матрицей, наблюдающиеся для материалов с s-образным, двустадийным и экстремальным типами кинетической сорбционных кривых [21, 22].

Рассчитанные значения коэффициенты диффузии влаги на начальном этапе сорбции имеют значения порядка 10^{-8} - 10^{-9} , что свидетельствует о диффузионном характере массопереноса, и косвенно свидетельствует об отсутствии макродефектов [22].

Теплофизическими методами (ТГА, ТМА) было определено релаксационное поведение объектов исследования до и после выдержки в условиях повышенной температуры и влажности. Характер кривой относительного удлинения при нагреве при ТМА идентичен как для ненаполненного отвержденного фталонитрильного связующего, так и для ПКМ на его основе и обобщенный вид представлен на рисунке 1. Схожесть характера релаксационного поведения означает, что сорбированная вода одинаково влияет на ненаполненное отвержденное фталонитрильное связующее и на фталонитрильную матрицу в составе исследуемых углепластиков, наполнитель и граница раздела волокно-матрица практически не влияет на релаксационное поведение материала при нагреве.

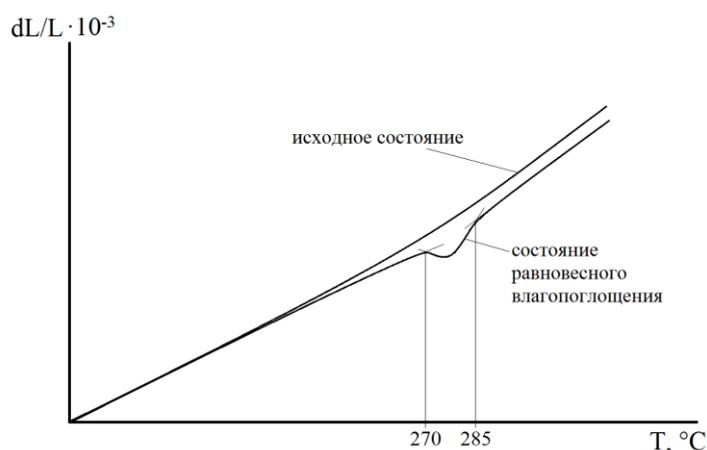


Рис. 1 – Обобщенный вид кривой относительного удлинения при ТМА анализе для отвержденного фталонитрильного связующего и углепластиков на его основе в исходном состоянии и после экспозиции в тепловлажностных условиях до состояния равновесного влагопоглощения

Минимум на кривой относительного удлинения при нагреве может быть связан с прохождением релаксационных процессов, которые вызваны частичной пластификацией структуры связующего и релаксацией диффузионных напряжений, вследствие возникновения градиента концентрации влаги в процессе сорбции воды при тепловлажностных испытаниях. Изменение характера кривой также может быть связано с размораживанием мелкомасштабных форм внутримолекулярного теплового движения вследствие сорбции влаги.

Отсутствие химического взаимодействия сорбированной влаги с отверженным фталонитрильным связующим подтверждено исследованиями с помощью ИК-спектроскопии. На рисунке 2 представлены ИК-спектры образцов отвержденного фталонитрильного связующего в исходном состоянии и в состоянии равновесного влагопоглощения. Различие данных спектров состоит в более широкой и интенсивной полосе поглощения групп $-\text{OH}$, которые отвечают за сорбированную в процессе экспозиции воду. Положение других полос поглощения не изменилось.

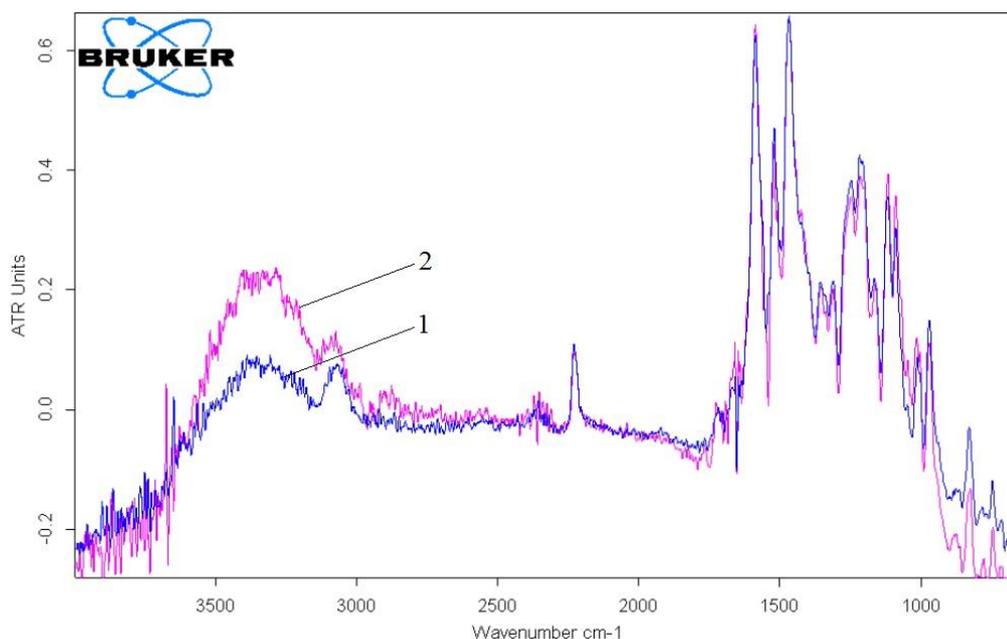


Рис. 2 – ИК-спектры образца отвержденного фталонитрильного связующего в исходном состоянии (1) и в состоянии равновесного влагопоглощения (2)

Проведенный термогравиметрический анализ исходных образцов фталонитрильной матрицы и после экспозиции в тепловлажностных условиях не показал значительного изменения температуры начала термоокислительной деструкции (506°C в исходном состоянии, 499°C в состоянии равновесного влагопоглощения), что говорит о термоокислительной стойкости данных образцов после воздействия повышенной влажности.

Проведены исследования изменения механических свойств углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН на основе фталонитрильного связующего после тепловлажностного воздействия на различных режимах. Полученные результаты свидетельствуют о незначительном изменении прочностных свойств. Значения предела прочности при изгибе и межслоевом сдвиге при 20°C для образцов углепластика ВКУ-38ТР после экспозиции остались на уровне значений для образцов в исходном состоянии либо выросли на 3–13% от исходных значений в зависимости от условий экспозиции. Данное поведение связано с пластификацией и

перегруппировкой линейных участков макромолекул отвержденного фталонитрильного связующего. Уменьшение предела прочности при изгибе и межслоевом сдвиге при рабочей температуре (300°C) после тепловлажностного воздействия на различных режимах увлажнения составило 12–38% (уровень сохранения свойств 62–88%) и 3–10% (90–97%) соответственно. Для углепластика ВКУ-38ЖН изменения предела прочности при сжатии и межслоевом сдвиге при 20°C составило 1-8% и 5% соответственно, а при рабочей температуре (300°C) – 2–13% и 10–13% соответственно.

Полученные результаты по изменению механических свойств после тепловлажностного воздействия, в совокупности с низкими значениями влагопоглощения и данными теплофизических исследований свидетельствуют о стойкости углепластиков ВКУ-38ТР и ВКУ-38ЖН к длительному воздействию основных внешних воздействующих факторов окружающей среды (тепло, вода, влага).

Литература

1. Каблов Е. Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
2. Раскутин А. Е., Давыдова И. Ф., Мухаметов Р. Р., Минаков В. Т. Новое термостойкое связующее для стекло- и углепластиков //Клеи. Герметики. Технологии. 2007. №11. С. 20-23.
3. Кириллов В.Н., Ефимов В.А. Проблемы исследования климатической стойкости авиационных неметаллических материалов /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ»: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 379–388.

4. Ефимов В.А., Старцев О.В. Исследование климатической стойкости полимерных материалов. Проблемы и пути их решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 412–422.

5. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.

6. Ефимов В.А., Кириллов В.Н., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Влияние условий экспозиции на прочностные свойства полимерных композиционных материалов /В сб. докл. IX Международной науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон–2012». 2012. С. 171–175.

7. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 05 (viam-works.ru).

8. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. Climatic aging of composite aviation materials: I. Aging mechanisms //Russian metallurgy (Metally). 2011. Т. 2011. №10. С. 993–1000.

9. Кириллов В.Н., Вапиров Ю.М., Дрозд Е.А. Исследование атмосферной стойкости полимерных композиционных материалов в условиях атмосферы теплого влажного и умеренно теплого климата //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 31–38.

10. Старцев О.В., Аниховская Л.И., Литвинов А.А., Кротов А.С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов при термовлажностном старении //Доклады академии наук. 2009. Т. 428. №1. С. 56–60.

11. Kablov E.N., Kirillov V.N., Startsev O.V., Krotov A.S. Climatic aging of composite aviation materials: II. Relaxation of the initial structural

nonequilibrium and and through-thickness gradient of properties //Russian metallurgy (Metally). 2011. Т. 2011. №10. С. 1001–1007.

12. Кутьинов В.Ф., Киреев В.А., Старцев О.В., Шевалдин В.Н. Влияние климатического старения на характеристики упругости и прочности полимерных композитных материалов //Ученые записки ЦАГИ. 2006. Т. XXXVII. №4. С. 54–63.

13. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия. 1982. 224 с.

14. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения //Деформация и разрушение материалов. 2011. №11. С.

15. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Вапиров Ю.М. К вопросу о возможности прогнози-рования атмосферной стойкости ПКМ /В сб. докл. VII Международной науч. конф. по гидроавиации «Гидросалон–2008». Ч. 1. М. 2008. С. 307–313.

16. Кириллов В.Н., Мараховский П.С., Зуев А.В., Шведкова А.К. Применение термо-аналитических методов при исследовании влагопоглощения полимерных компози-ционных материалов //Материаловедение. 2013. №8. С. 8–13.

17. Валедин Е.О., Бухаров С.В., Кириллов В.Н., Мелехина М.И., Мараховский П.С. Исследование влагостойкости конструкционных стеклопластиков при лабораторных тепловлажностных испытаниях //Пластические массы. 2014. №1–2. С. 26–30.

18. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // Труды ВИАМ, №2 (38), 2016, с. 64-71.

19. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.20.

20. Гуляев И. Н., Власенко Ф. С., Зеленина И. В., Раскутин А.Е. Направления развития термостойких углепластиков на основе полиимидных и гетероциклических полимеров //Труды ВИАМ. 2014. №1. С. 04 (viam-works.ru).

21. Игонин Н.Г. Исследование особенностей (нефииковских аномалий) диффузии воды в полимерных композиционных материалах. – М.: Компания Спутник+, 2008. – 182 с.

22. Малкин А.Я., Чалых А.Е Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. – 304 с., ил.

УДК 678.7

Топливостойкие резины, предназначенные для работы в расширенном интервале температур

Востриков Д.С.¹; Ваниев М.А.¹, д. т. н.; Демидов Д.В.¹; Новаков И.А.¹, академик РАН, д.х.н.

Vostrikov Dmitry S., Vaniev Marat A., Demidov Dmitry V., Novakov Ivan A.

diman9401@mail.ru, vaniev@vstu.ru, bakalda@mail.ru, president@vstu.ru

¹ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

Аннотация:

Работа посвящена оценке эффективности модификации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука продуктом полимеризации эпихлоргидрина в виде смолы марки Э-181. Впервые получены данные, демонстрирующие особенности серной и пероксидной вулканизации резин в зависимости от содержания указанной смолы. На основании результатов по оценке сохранения уровня физико-механических свойств после высокотемпературного воздействия, информации по изменению массы после экспозиции в топливе ТС-1, а также данных по температурам стеклования, установлена возможность достижения технического результата, заключающегося в расширении температурного диапазона эксплуатации разработанных резин с сохранением высокого уровня их топливостойкости.

Ключевые слова:

топливостойкость, температура стеклования, смола эпоксидная, пластификатор, термоокислительное старение.

Abstract:

The work is devoted to the evaluation of the efficiency of rubbers modification based on butadiene-nitrile rubber by the polymerization product of epichlorohydrin in the form of grade Э-181 resin. For the first time there were obtained the data on sulfur and peroxide vulcanization of rubbers depending on the resin content. Based on the results of keeping the state of physical and mechanical properties after high-temperature exposure, information on mass change after exposure in fuel TC-1, and also the data on glass transition temperatures, there was found the possibility to get a technical result guaranteeing an increase of their temperature range of operating the designed resin with the maintenance of a high level of their fuel resistance.

Keywords:

fuel resistance, glass transition temperature, epoxy resin, plasticizer, thermooxidizing aging.

Основной проблемой при разработке морозо- и топливостойких резин является то, что сочетание в одном материале этих двух качеств зачастую является сложной задачей, так как с увеличением полярности каучука и, соответственно, его масло- и бензостойкости, морозостойкость эластомеров ухудшается. Наглядным примером являются материалы на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) с различным содержанием звеньев нитрила акриловой кислоты.

Как известно[1], основным способом увеличения морозостойкости резин является их пластификация путем введения достаточно больших количеств низкомолекулярных веществ. Однако это негативно сказывается на физико-механических свойствах и твердости эластомеров, а также приводит к снижению агрессивностойкости (в частности, топливостойкости) вулканизатов из-за экстрагирования химически не связанного пластифицирующего агента

из массива резины. Кроме того, при высокотемпературном воздействии может иметь место улетучивание пластификатора, что отрицательно влияет на низкотемпературные свойства вулканизатов. С точки зрения структурных изменений это отражается на специфике перехода эластомера из стеклообразного состояния в высокоэластическое (область α – релаксации) и сопровождается соответствующим смещением температуры стеклования в область более высоких температур.

Целью данной работы является создание топливостойких резин на основе БНК (на примере каучука БНКС-28А), обладающих расширенным температурным интервалом эксплуатации.

Для достижения поставленной цели в качестве модифицирующего компонента в рецептуре резины предложено использовать смолу Э-181, которую получают полимеризацией эпихлоргидрина в присутствии кислого катализатора и воды и применяют в качестве активного разбавителя высоковязких эпоксидных смол. Массовая доля эпоксидных групп в соответствии с ТУ 2225-606-11131395-2003 составляет 25%. Предполагалось, что помимо эффективного снижения вязкости при изготовлении смеси (ввиду полярности, близости значений параметров растворимости и хорошей совместимости с каучуком), обозначенный продукт благодаря наличию реакционноспособных эпоксидных групп способен на стадии вулканизации "подшиваться" к макромолекулам каучука и участвовать в образовании пространственно-сшитой структуры. Результатом этого прогнозировалось снижение доли пластифицирующего агента, экстрагируемого в результате контакта с различными видами топлив без существенного изменения температуры стеклования ($T_{ст}$).

Объектом сравнения являлись резины, пластифицированные дибутиловым эфиром фталевой кислоты (ДБФ), который широко применяется в резиновой промышленности.

В процессе исследований тестировались образцы серной и пероксидной (пероксимон F-40 с 40% содержанием основного вещества в виде 1,3 и 1,4-ди(трет-бутилпероксиизопропил)бензола) вулканизации с использованием следующих методов и нормативно-технической документации: безроторная вулканометрия (реометр MonTech MDR 3000 Professional); определение деформационно-прочностных характеристик резин (ГОСТ 270-75, разрывная машина Zwick Roell Z 5.0); определение стойкости к воздействию жидкостей (ГОСТ Р ИСО 1817-2009); определение температуры стеклования эластомеров (дифференциально-сканирующая калориметрия, калориметр теплового потока Netzsch DSC 204 F1 Phoenix); определение стойкости резин к термоокислительному старению (ГОСТ 9.024-74).

На рис. 1 приведены реометрические кривые вулканизации для образцов стандартной резиновой смеси на основе БНКС-28А, в которой в качестве ускорителя и вулканизирующего агента использовали 1,5 масс.ч. альтакса (дибензотиазолдисульфид) и 2 масс.ч. серы, соответственно. Содержание смолы Э-181 варьировалось в пределах 10 – 30 масс.ч на 100 масс.ч каучука.

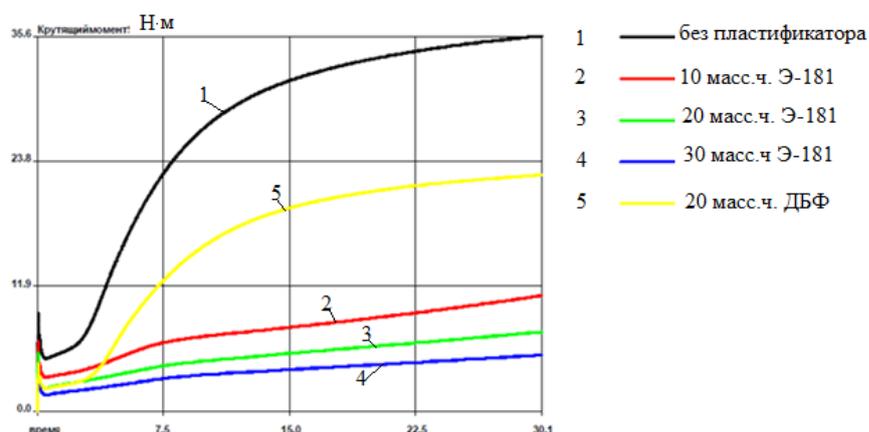


Рис. 1 – Реометрические кривые серной вулканизации (150°C) резин на основе каучука БНКС-28А в зависимости от типа и количества пластифицирующего агента:

1 – без пластификатора; 2 – 10 масс.ч. Э-181; 3 – 20 масс.ч. Э-181;
4 – 30 масс.ч. Э-181; 5 – 20 масс.ч. ДБФ

Из реометрических зависимостей рис. 1 следует, что процесс серной вулканизации стандартной резиновой смеси в присутствии продукта Э-181 резко замедляется. С увеличением дозировки смолы от 10 до 30 масс.ч. величины крутящего момента по истечении 30 минут вулканизации находятся в пределах от 5,3 до 10,9 Н·м. Для сравнения значение крутящего момента для резины с добавкой 20 масс.ч. ДБФ (кривая 5) за этот же промежуток времени составляет 22,4 Н·м, а для образцов на основе не пластифицированной смеси 35,6 Н·м (кривая 1). По-видимому, наблюдаемое торможение вулканизации связано с взаимодействием эпоксидных групп смолы с молекулами дибензотиазолдисульфида.

Ранее, авторы работы [2] с помощью ИК-спектроскопии установили, что эпоксидные смолы способны реагировать с 2-меркаптобензтиазолом, тем самым уменьшая эффективность ускоряющего действия каптакса. Возможные механизмы реакций эпоксидных групп с различными компонентами резиновых смесей описаны, например, в источниках [2–5]. По данным этих исследователей для наибольшего эффекта необходимо либо исключать компоненты, способные реагировать с функциональными группами пластификатора, либо сводить их количество к минимально необходимому. В некоторых источниках, в частности в [2], указывается на возможность химического взаимодействия эпоксидных групп с техническим углеродом, причем чем выше активность сажи, тем больше эпоксидных групп расходуется на побочные реакции.

Вышеизложенные обстоятельства вызвали необходимость корректировки рецептуры путем дополнительного введения ускорителя высокой активности, в частности, тиурама Д (тетраметилтиурамдисульфид).

Кинетические особенности вулканизации резин, содержащих дополнительно к 1,5 масс.ч. альтакса этот ускоритель в количестве 0,2 и 1,0

масс.ч, иллюстрируют зависимости изменения крутящего момента от времени на рис. 2 и 3, соответственно.

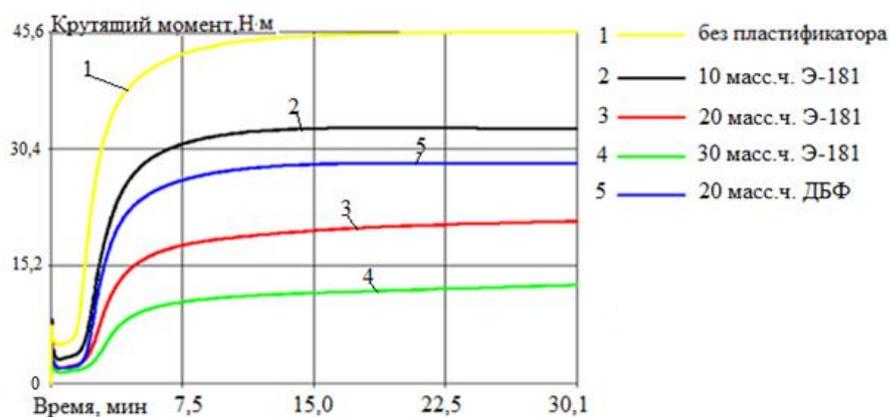


Рис. 2 – Реометрические кривые серной вулканизации (150°С) резин в присутствии 1,5 масс.ч. альтакса и 0,2 масс.ч. тиурама Д в зависимости от типа и количества пластифицирующего агента

1 – без пластификатора; 2 – 10 масс.ч. Э-181; 3 – 20 масс.ч. Э-181;
4 – 30 масс.ч. Э-181; 5 – 20 масс.ч. ДБФ

Из реометрических кривых рис. 2 следует, что в присутствии добавки тиурама Д в количестве 0,2 масс.ч. имеет место ускорение вулканизации. Однако, в целом, оно недостаточное и более предпочтительно применение варианта вулканизирующей системы, включающей комбинацию указанных ускорителей при дозировках 1,5 масс.ч. альтакса и 1,0 масс.ч. тиурама Д. При таком количественно-качественном содержании ускорителей в резине регистрируется одинаковое время до подвулканизации. Угол наклона кривых в главном периоде свидетельствует о сравнительно высокой скорости процесса вулканизации и в изученных условиях независит от дозировки Э-181 (см. зависимости рис. 3).

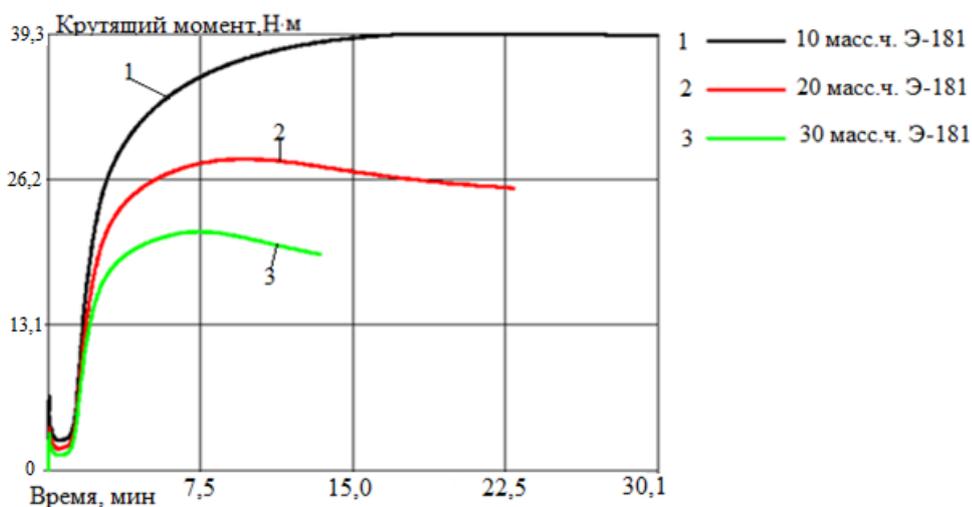


Рис. 3 – Реометрические кривые серной вулканизации (150°С) резины в присутствии 1,5 масс.ч. альтакса и 1,0 масс.ч. тиурама Д в зависимости от количества эпоксидной смолы Э-181, масс.ч.: 10 (1); 20 (2) и 30 (3), соответственно

Важным выявленным обстоятельством применительно к исследуемым объектам является и то, что при использовании пероксидной вулканизации под действием принятой дозировки пероксимона F-40 торможение процесса (см. данные рис. 4) в присутствии добавок эпоксидной смолы Э-181 не наблюдается. Напротив, по сравнению с традиционным пластификатором ДБФ (кривая 5) регистрируется несколько более высокая скорость и глубина вулканизации, что отражается на характере изменения и достигаемых величинах крутящего момента (модуля) за фиксированный промежуток времени. В контексте сказанного обращает на себя отдельное внимание реометрическая кривая 2, отражающая особенности пероксидной вулканизации резины в присутствии 10 масс.ч смолы Э-181.

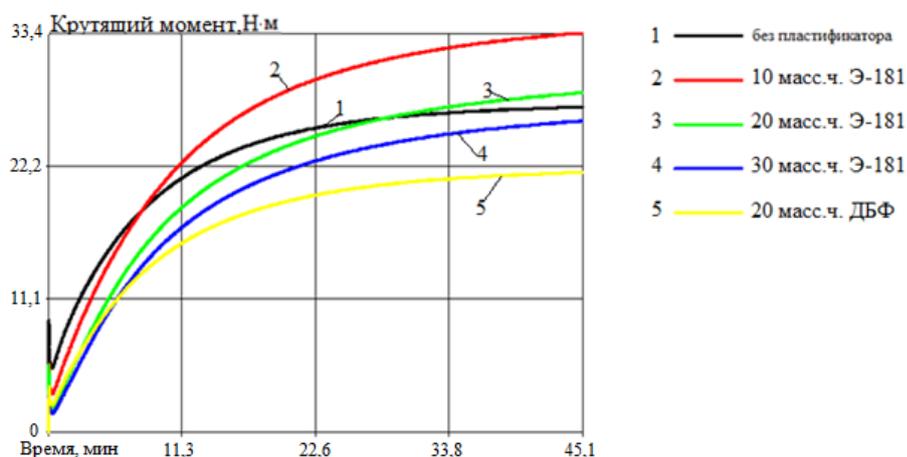


Рис. 4 – Реометрические кривые пероксидной вулканизации (160°C) резин в присутствии 4 масс.ч. пероксимонаF-40 в зависимости от типа и количества пластифицирующего агента: 1 – без пластификатора; 2 – 10 масс.ч. Э-181; 3 – 20 масс.ч. Э-181; 4 – 30 масс.ч. Э-181; 5 – 20 масс.ч. ДБФ

На основании полученных результатов дальнейшие исследования проводили с использованием образцов, вулканизованных серой в присутствии указанного типа и количества комбинации ускорителей, а также пероксимонаF-40 в количестве 4 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

В таблицах 1 и 2 приведены рецептуры и свойства исследуемых резин на основе каучука БНКС-28А.

Таблица 1

Рецептуры исследованных резин на основе каучука БНКС-28А

Ингредиент	Шифр резиновой смеси									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
БНКС-28А	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Оксид цинка	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ТУ П234	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ТУ П803	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Ацетонанил Н	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Сера	2	2	2	2	2	-	-	-	-	-
Альтакс	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-	-
Тиурам Д	1	1	1	1	1	-	-	-	-	-
ПероксимонF-40	-	-	-	-	-	4	4	4	4	4
ДБФ	-	-	-	-	20	-	-	-	-	20
Смола Э-181	-	10	20	30	-	-	10	20	30	-

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Таблица 2

Физико-механические свойства и твердость исследованных резин

Показатель	Шифр резиновой смеси									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Твердость, усл. ед. Шор А	83	82	75	70	75	80	77	76	73	74
Условная прочность при растяжении, МПа	24,9	23,5	20,1	19,0	20,8	28,1	27,8	23,7	21,3	21,5
Относительное удлинение при разрыве, %	210	205	280	350	280	260	230	230	220	240
Остаточное удлинение, %	4	4	4	8	4	4	4	4	4	4

Проведенные испытания показали ожидаемое снижение твердости и прочности для образцов пластифицированных резин, полученных в соответствии с рецептурами 2 – 4 и 7 – 9, по сравнению с эластомерными материалами, при изготовлении которых пластифицирующий агент не применялся (см. свойства образцов под шифрами 1 и 6 в таблице 2).

Уровень изменения свойств эластомеров после термоокислительного старения образцов при 125°С демонстрируют данные табл. 3. Отметим, что такая температура для резин на основе обычных БНК считается повышенной.

Таблица 3

Влияние термоокислительного старения (125°С×24ч. в среде воздуха) на изменение свойств резин

Показатель	Шифр резиновой смеси									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Твердость, усл. ед. Шор А	+4	+5	+11	+13	+14	+4	+5	+6	+9	+12
К σ *	0,8	0,9	1,0	1,0	0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1
К ϵ **	0,5	0,6	0,5	0,4	0,3	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8
Потеря массы, %	0,4	0,8	2,0	3,6	8,0	0,8	2,0	4,1	6,0	8,1

Примечания. *К σ – коэффициент старения по показателю условная прочность при растяжении.
**К ϵ – коэффициент старения по показателю относительное удлинение при разрыве.

Из данных таблицы 3 следует, что наименьшая потеря массы в результате высокотемпературного воздействия фиксируется для резин на основе смесей 1 и 6 по причине отсутствия в их рецептурах пластифицирующих агентов в виде ДБФ и Э-181. Незначительное уменьшение массы образцов на 0,4 и 0,8%, соответственно, связано, очевидно, с улетучиванием газообразных продуктов вулканизации в процессе термостатирования. Одновременно можно видеть, что независимо от типа использованной вулканизирующей системы наибольшими значениями (около 8%) обладают образцы, содержащие ДБФ в качестве пластификатора (смеси под шифрами 5 и 10), по сравнению с которыми модифицированные смолой Э-181 резины характеризуются существенно меньшими значениями потери массы. В частности, при одинаковом содержании ДБФ и смолы (20 масс.ч.) разница в потере массы составляет в одном случае в 4 раза (сравнение резин 3 и 5), а в другом – в 2 раза (сравнение материалов под шифрами 8 и 10).

Дальнейший сопоставительный анализ данных табл. 3 с учетом коэффициентов старения по показателям условной прочности при растяжении ($K\sigma$) и относительного удлинения при разрыве ($K\varepsilon$) свидетельствует о достаточно высокой эффективности использования Э-181. По сравнению с ДБФ после экспозиции в среде воздуха при 125°С в течение 24 часов имеет место лучшее сохранение уровня упруго-прочностных свойств резин. При этом следует отметить определенные преимущества, характерные для вариантов резин, полученных серной вулканизацией. Дозировка смолы в количестве 10 масс.ч уже достаточна для проявления значимого эффекта в плане повышения стойкости эластомеров на основе использованного БНК к термоокислительному старению.

Результаты оценки изменения массы исследуемых резин после воздействия авиационного керосина ТС-1 при определенных температурно-

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

временных условиях приведены в таблице 4. Полученные значения позволяют отнести все протестированные образцы к материалам, обладающим высокой стойкостью к действию данного вида топлива.

Таблица 4

Изменение массы резин после экспозиции(100°С × 24 ч.) в авиационном керосине ТС-1

Показатель	Шифр резиновой смеси									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Изменение массы,%	+5,6	+4,2	+1,5	-1,0	-1,9	+6,0	+2,4	-0,8	-2,9	-2,6

С целью экспериментальной верификации возможности химического взаимодействия в процессе вулканизации эпоксидных групп смолы Э-181 с макромолекулами каучука для исследуемых резин была определена плотность сшивки по методу Флори- Ренера (рис. 5).

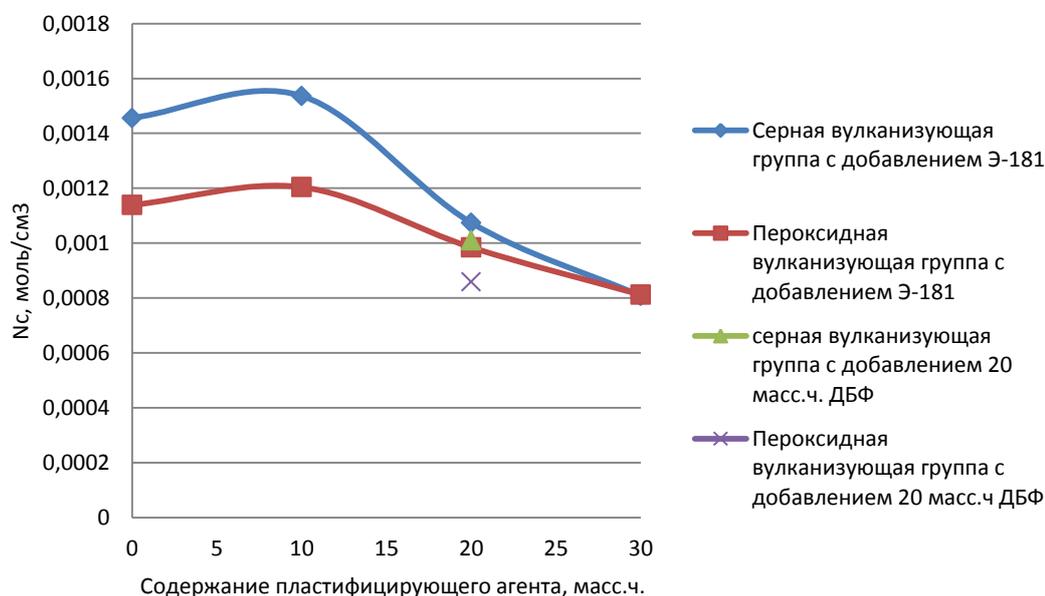


Рис. 5 – Влияние типа и содержания пластифицирующего агента на плотность сшивания (N_c) резин серной и пероксидной вулканизации

Из характера зависимостей рис. 5 следует, что плотность сшивки серных и пероксидных вулканизаторов при содержании смолы 10 масс.ч по

сравнению с не пластифицированными образцами, как минимум, не уменьшается. Вместе с тем, при увеличении дозировки Э-181 до 30 масс.ч структура сетки характеризуется определенным уменьшением значений N_c . В целом же, эти результаты коррелируют с данными табл.4.

Как было отмечено выше, для резин на основе БНК актуальным является вопрос по уровню сохранения эластичности в условиях низкотемпературной эксплуатации. Проведенные нами с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии исследования (см. данные табл. 5) позволили установить, что модификация смолой Э-181 резин, полученных на основе БНК со средним содержанием звеньев нитрила акриловой кислоты, судя по достигаемым значениям температуры стеклования, оказывает позитивное влияние на низкотемпературные свойства эластомеров. В частности, при введении 30 масс.ч смолы эффект снижения $T_{ст}$ сопоставим с эффектом, который обеспечивается при использовании в качестве пластификатора дибутилового эфира фталевой кислоты.

Таблица 5

Данные дифференциально-сканирующей калориметрии по определению температуры стеклования образцов резин

Показатель	Шифр резиновой смеси									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура стеклования, °С	-10,7	-15,5	-24,8	-32,1	-32,6	-16,2	-22,0	-27,8	-33,3	-27,8

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о целесообразности использования продукта полимеризации эпихлоргидрина в виде смолы Э-181 для модификации резин на основе БНК, как серной, так и пероксидной вулканизации. Достижимый технический результат заключается в расширении температурного интервала

эксплуатации при сохранении высокого уровня топливостойкости эластомеров, получаемых с использованием крупнотоннажно производимых бутадиен-нитрильных каучуков. Развитие исследований в этом направлении востребовано в связи с широким освоением месторождений углеводородного сырья, особенно в северных регионах Российской Федерации.

Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6

Литература

1. Готлиб Е.М. Пластификация полярных каучуков, линейных и сетчатых полимеров: монография / Е.М. Готлиб. – Казань: Изд-во Казан.гос.технол. ун-та, 2008. – 286 с.
2. Онищенко З.В. Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами: тематический обзор/ Онищенко З.В.-М.: "ЦНИИТЭнефтехим", 1984. – 64с.
3. Химическая модификация эластомеров/Туторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г.-М.: Химия, 1993. – 304с.
4. Шварц А.Г. Химическая модификация резин: тематический обзор/Шварц А.Г.-М.: "ЦНИИТЭнефтехим", 1980. – 56с.
5. Богуславский Д.Б. Модификация эластомеров поликонденсационно- и полимеризационно-способными реагентами/Богуславский Д.Б., Левит Г.М., Богуславская К.В., Бородушкина Х.Н.: Тематический обзор.–М.: "ЦНИИТЭнефтехим", 1974. – 64 с.

УДК 621.793

Многокомпонентные магнитные нанопроволоки: получение и исследование

Долуденко И.М.¹; Загорский Д.Л.²; Бедин С.А.².

¹*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
(Научный руководитель: Г.Г. Бондаренко)*

²*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН*

Аннотация:

Данная работа посвящена определению оптимальным путем оптимальных режимов электроосаждения Ni и Cu и получению на основе этих данных гетероструктурных нанопроволок (НП). Исследование структуры и состава осаждённых слоёв и НП проводилось с помощью метода растровой электронной микроскопии и точечного элементного анализа.

Введение

В последние годы стали широко изучаться наноструктурированные материалы, такие как композиционно-модулированные сплавы. Эти материалы с толщиной отдельных слоёв менее 100 нм обладают весьма интересными свойствами, недостижимыми в объёмных материалах.

Основной интерес представляет магнитоэлектрические свойства (эффект ГМС) [1, 2]. В ряде работ рассматривается также возможность изменения трибологических и механических свойств поверхности [3–6]. Многие металлические многослойные материалы были получены с

использованием вакуумных технологий [7, 8], но применение этих методов ограничено их высокой стоимостью.

Недавние исследования показали, что электроосаждение является очень ценным методом получения металлических мультислоев [9–11]. Несмотря на некоторые ограничения (например, необходимость применения водных растворов, невозможность для некоторых металлов могут осаждать из электролитов), электрохимический метод был успешно использован для получения таких многослойных систем, как Ni / Cu, NiCo / Cu [12] Co / Cu [13], NiFe / Cu [14], Co / Pt [15].

Целью настоящей работы было получение массива гетероструктурных нанопроволок состава Cu / Ni и их изучение с помощью растровой электронной микроскопии с приставкой для элементного анализа. На предварительном этапе, для отработки метода, было проведено тестовое осаждение исследуемых металлов на плоскую поверхность. Таким образом, в ходе работы решались следующие задачи:

1. осаждение металла на плоскую поверхность;
 - а) выбор состава электролита, основываясь на изученной литературе, и его получение;
 - б) осаждение металлов из полученного электролита на плоскую поверхность при разных потенциалах;
 - с) изучение поверхности и состава полученных образцов с помощью растрового электронного микроскопа, оснащенного приставкой для элементного анализа;
2. получение и изучение собственно нанопроволок (НП);
 - а) осаждение металлов в поры полимерной матрицы;
 - б) удаление полимерной матрицы;

с) изучение полученных массивов НП с помощью электронного микроскопа с возможностью элементного анализа для подтверждения наличия “слоев”.

Осаждение металла на плоскую поверхность

Для выявления оптимальных потенциалов осаждения Ni и Cu первым этапом исследования было осаждение электролита на плоскую поверхность. В качестве плоской поверхности использовалась пленка ПЭТФ с нанесенным контактным слоем золота. Оно наносилось путем вакуумного напыления на ВУП-12 ЭМ.

Состав электролита (таблица 1), используемый в работе был подобран на основании того, что Ni имеет более высокий равновесный потенциал осаждения, следовательно, Cu будет осаждаться при меньшем потенциале, подаваемом на гальваническую ванну.

Таблица 1

Состав электролита

Элемент	Концентрация
NiSO ₄ *7H ₂ O	196,7 г/л
CuSO ₄ *5H ₂ O	6,25 г/л
H ₃ BO ₃	31,6 г/л

Для определения оптимальных потенциалов осаждения Ni и Cu необходимо было определить состав осаждаемого вещества при разных потенциалах. Электроосаждение проходило при потенциалах от 0,2 до 3 В с шагом в 0,2 В. В качестве источника питания использовался программируемый потенциостат-гальваностат Элинс Р-30S. Время осаждения составило 10 минут. Осаждение металлов проходило при комнатной температуре. В качестве анода использовалась медь.

В ходе электроосаждения были получены кривые зависимости силы тока между электродами от времени. По результатам подсчета средних значений

силы тока, можно получить зависимость средней силы тока от подаваемого на гальваническую ванну напряжения. Она представлена на рисунке 1.

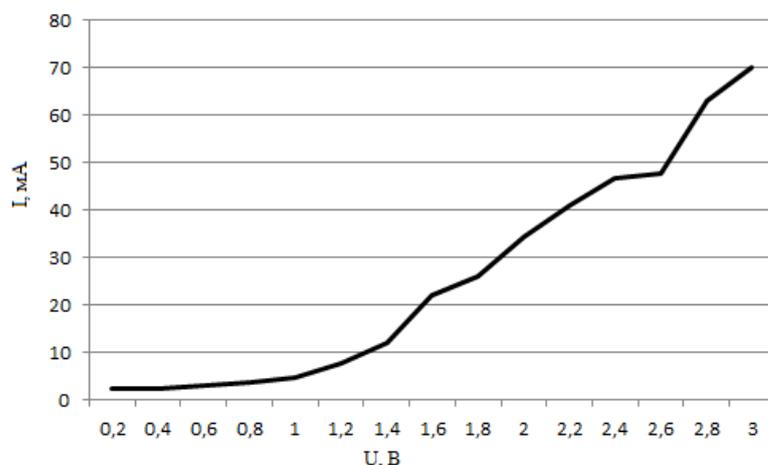


Рис.1 – Зависимость силы тока от напряжения

Из данного графика видно, что средняя сила тока увеличивается нелинейно. Так же данный график говорит о том, что при попадании оптимального потенциала в область до 1,2 В необходимо будет выбрать наибольший, так как выбор слишком малого потенциала сделает время роста одного образца не выгодным по времени. А в промежутке от 1,2 В до 3 В необходимо выбирать наименьший оптимальный по химическому составу осаждаемого вещества потенциал, так как слишком быстрое осаждение металла может пагубно сказаться на его структуре и как следствие на прочности образца.

После получения образцы были исследованы на электронном микроскопе FEI Quanta 650 с приставкой для элементного анализа (ИПМех РАН). С помощью исследования микроструктуры образцов было установлено, что с повышением напряжения поверхность металла становится более рыхлой. Это связано с увеличением скорости роста осаждаемого материала. Результаты элементного анализа образцов, помимо никеля и меди, выявили наличие кислорода и золота. Наличие О связано с окислением

образца на воздухе, наличие золота объясняется тем, что из него состоит материал подложки. Отметим, что с увеличением потенциала роста атомные концентрации O и Au в полученном слое снижаются.

На рисунке 2 показаны зависимости атомной концентрации Ni и Cu без учета O и Au от потенциала осаждения.

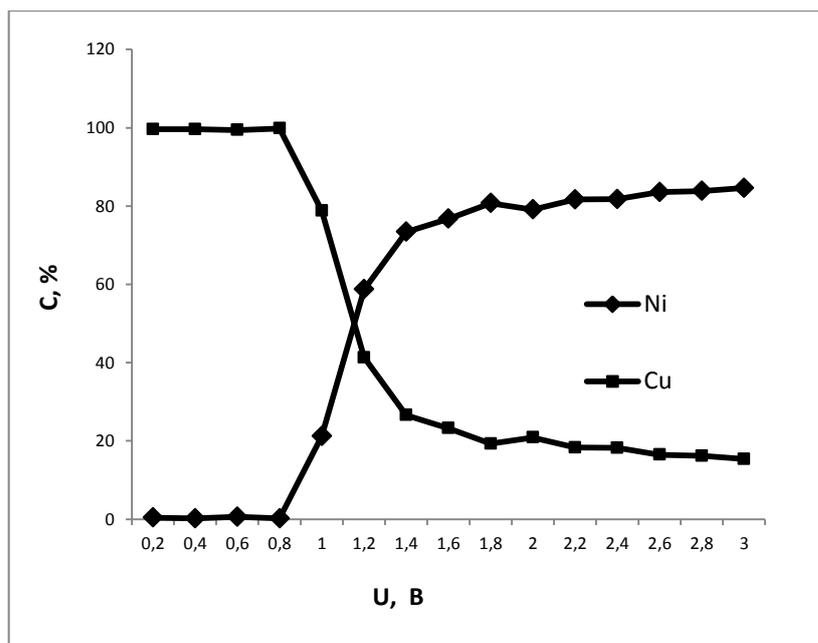


Рис. 2 – Графики зависимости состава образца от напряжения для Ni и Cu

Из рисунка 1 следует, что оптимальный потенциал для осаждения меди равен 0,8 В. Это связано с тем, что при данном потенциале концентрация Cu относительно Ni примерно равна 100%, и, следуя закону Фарадея, масса осажденного вещества при одном и том же времени будет максимальной. Оптимальный потенциал для осаждения Ni составит 1,8 В. Это связано с тем, что при повышении потенциала концентрация Ni относительно Cu меняется незначительно, а поверхность имеет более рыхлую структуру и большее количество неровностей.

Получение и изучение НП

На основании вышеприведенных результатов был подобран режим электроосаждения гетероструктурных (слоевых) НП. На этом этапе осаждение велось уже в поры трековых матриц (ТМ) с диаметром пор 100 нм. Материал матрицы – ПЭТФ. На поверхность ТМ предварительно методом термического распыления в вакууме наносился слой меди толщиной 5–20 нм, который затем наращивался методом электролитического осаждения. Потенциал, при котором проводилось наращивание, составлял 0,6В, время - 30 мин. Это позволяло создать относительно прочную проводящую подложку для роста НП. Режимы осаждения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Напряжение, В	Время одного шага	Количество циклов	Общее время
0,8	5 мин	3	30 мин
1,8	5 мин		

После электроосаждения матрица растворялась в б-нормальном растворе NaOH в течение 2 часов при температуре 60°C. Далее проводилось электронномикроскопическое исследование. Ниже представлены результаты этого исследования. Общий вид массива НП представлен на рисунке 3.

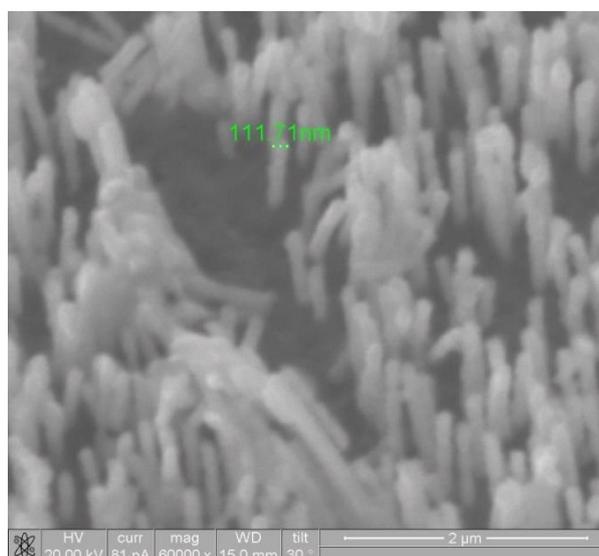


Рис. 3 – Общий вид массива НП

При анализе полученных результатов основной вопрос был о характере распределения элементов по длине НП. Для подтверждения наличия слоев путем точечного элементного анализа на образце был сделан надрез, что позволило исследовать отдельные группы НП. Внешний вид группы исследуемых НП с номерами шагов зонда представлен на рисунке 4.

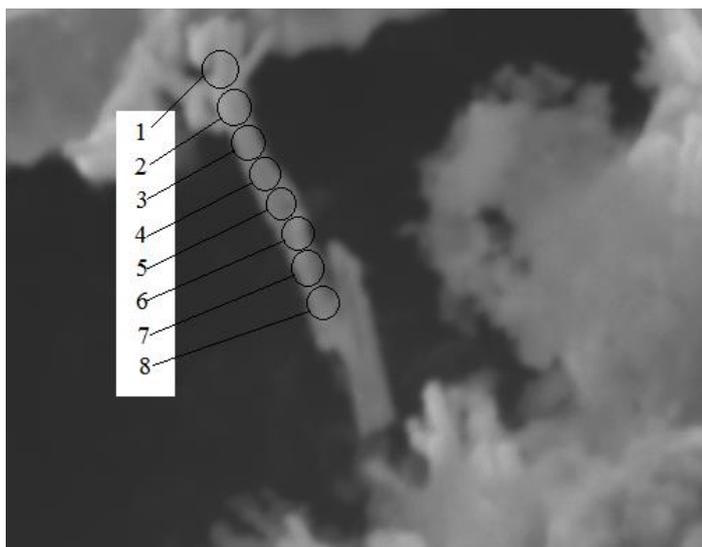


Рис. 4 – Внешний вид группы исследуемых НП

Результаты элементного анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3

№	Элемент, ат. конц.(%)		
	O	Ni	Cu
1	27.84	47.69	24.15
2	24.14	58.89	16.56
3	26.89	49.21	23.48
4	27.91	44.23	27.51
5	24.70	41.06	33.93
6	26.04	42.52	30.98
7	26.71	49.1	23.71
8	25.61	57.13	16.94

Используя полученные данные, были построены графики зависимости концентраций Ni и Cu от шага зонда. Результаты представлены на рисунке 5.

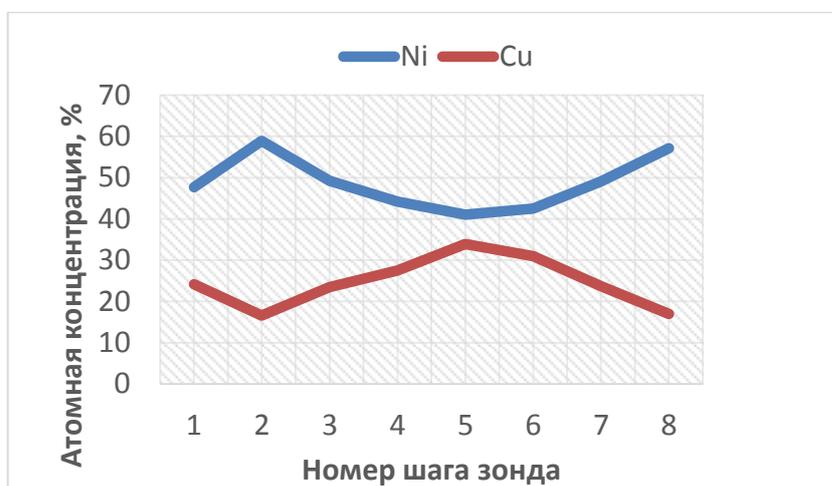


Рис. 5 – График зависимости отношения концентраций Ni/Cu от шага зонда

На рисунке 5 видно явное наличие пиков концентрации Ni и Cu, соответствующих определенному слою.

Заключение

На первом этапе работы была изучена зависимость состава осаждающегося из электролита материала в зависимости от подаваемого напряжения. На основе полученных данных был выбран режим получения массива гетероструктурных НП уже с использованием пористой матрицы-трековой мембраны. Полученные структуры являются нанопроволоками, что подтверждено результатами электронной микроскопии. Наличие слоев было подтверждено с помощью точечного элементного анализа на электронном микроскопе.

Данная работа проводилась на базе Института кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук и Московского педагогического государственного университета.

Работа проводилась при частичной поддержке гранта РФФИ 15-08-04949.

Литература

1. M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas // *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
2. K. Ludwig, J. Hauch, R. Mattheis, K.U. Barholz and G. Rieger // *Sens. Actuators A* 106 (2003) 15.
3. X. Zhang, A. Misra, H. Wang, T.D. Shen, M. Nastasi, T. E. Mitchell, J.P. Hirth, R.G. Hoagland and J.D. Embury // *Acta Mater.* 52 (2004) 995.
4. P.M. Anderson, J.F. Bingert, A. Misra and J.P. Hirth // *Acta Mater.* 51 (2003) 6059.
5. Z.J. Liu, A. Vyas, Y.H. Lu and Y.G. Shen // *Thin Solid Films* 479 (2005) 31.
6. A.S.M.A. Haseeb, J.P. Celis and J.R. Roos // *Thin Solid Films* 444 (2003) 199.
7. M. Onishi, R. Ishihara, A. Kida, M. Doi, H. Asano and M. Matsui // *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) E1413.
8. D.A.R. Barkhouse, A. Bonakdarpour, M. Fleischauer, T.D. Hatchard and J.R. Dahn // *J. Magn. Magn. Mater.* 261 (2003) 399.
9. W. Schwarzacher, O.I. Kasyutich, P.R. Evans, M.G. Darbyshire, Ge Yi, V.M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambriil and D. Decanini // *J. Magn. Magn. Mater.* 198-199 (1999) 185.
10. J.M.D. Coey and G. Hinds // *J. Alloys Compd.* 326 (2001) 238.
11. D. Landolt and A. Marlot // *Surface and Coatings Technology* 169 (2003) 8.
12. E. Gomez, S. Pane and E. Valles // *Electrochim. Acta* 51 (2005) 146.

13. T. Cziraki, M. Koteles, L. Peter, Z. Kupay, J. Padar, L. Pogany, I. Bakonyi, M. Uhlemann, M. Herrich , B. Arnold , J. Thomas , H.D. Bauer and K.Wetzig // Thin Solid Films 433 (2003) 237.

14. E. Chassaing // J. Electrochem. Soc. 144 (1997) L328.

15. V. Georgescu and M. Georgescu // Surface Science 507-510 (2002) 507.

УДК 678.8

Конструкционный стеклопластик нового поколения для изготовления элементов шпунтовых ограждений различного типа

Structural fiberglass is a new generation for the production of sheet elements of fences of various types

Караваев Р.Ю.¹; Донецкий К.И.¹, к.х.н.

Karavaev R.Y., PhD Donetski K.I.

romankaravaev@yandex.ru, doneckijki@viam.ru.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

¹*Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

Аннотация:

Рассмотрена возможность применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) для элементов конструкций шпунтовых ограждений, в первую очередь шпунтовых свай круглого сечения на основе плетеного рукава и «корытного» типа на основе равнопрочной стеклоткани.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы (ПКМ), стеклопластик, связующее, плетеные преформы, стеклоткани, безавтоклавное формование, композитные шпунты.

Abstract:

The possibility of application of polymer composite materials (PCM) for the structural elements of sheet fencing, primarily sheet piles of circular cross section on the basis of braided sleeves and the "trough" type, based on the equi-strength fiberglass.

Keywords:

polymeric composite materials, fibreglass, braided preformes, binder, fiber glass fabric, non-autoclave molding methods, composite rabbets.

Введение

В последнее время наблюдается устойчивый рост использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) в строительной индустрии для защиты и усиления несущих конструкций, изготовление несущих и вспомогательных конструкций и изделий, композитной арматуры, выполнения работ нулевого цикла, в том числе устройства композитного шпунтового ограждения [1–6]. Полимерные композиционные материалы, по сравнению с используемыми традиционными строительными материалами, несмотря на их более высокую стоимость, обладают рядом преимуществ, таких как:

- высокая удельная прочность (отношение прочности к весу);
- химическая стойкость и отсутствие коррозии;
- долговечность.

Области использования шпунтов распространяются на все сферы строительства, начиная от традиционного строительства гидротехнических и подземных сооружений, инженерных сооружений и путей сообщения, заканчивая охраной окружающей среды.

Шпунтовые конструкции нашли широкое применение в укреплении береговой линии водоемов, создании препятствий для оползней,

формировании защитных дамб от наводнения, в других гидротехнических сооружениях. Шпунты используют в промышленном и гражданском строительстве – при возведении мостов, дорог, причалов, зданий, газо- и нефтепроводов. Соединяя шпунты в секции, можно создавать противофильтрационные завесы. Шпунтовые сваи необходимы там, где надо оградить часть котлована от воды, укрепить стены, предотвратить фильтрацию грунтовых вод. В грунт шпунты погружают сваебойными молотами или вибропогружателями.

Выбор исходного материала для изготовления шпунта зависит от ряда факторов, включая прочность и экологические требования. Первым материалом для создания шпунтов была древесина, а в настоящее время большинство из постоянных функционирующих шпунтовых сооружений изготовлены из стали.

Железобетонные шпунты обладают низкой устойчивостью к влаге, к знакопеременным изменениям температуры, пониженной устойчивостью к действию агрессивной морской среды и к образованию сколов.

Стальные шпунты, кроме того, что подвержены коррозии, из-за своего веса требуют дополнительного оборудования и людских ресурсов для их установки, таким образом, увеличивая их общую стоимость. При этом, каждый год стальной шпунт в воде теряет несколько миллиметров своей толщины [7].

Таким образом эксплуатация шпунтовых изделий из традиционных материалов требует значительных расходов на их поддержание и будущие мероприятия по их демонтажу, утилизации и замене [8].

За рубежом (США, Германия, Канада, Япония, Китай и др. страны) уже достаточно давно используются шпунтовые защитные сооружения, выполненные из полимерных композиционных материалов.

Освоение подземного пространства, откопка котлованов большой глубины в стесненных условиях, системы защиты от чрезвычайных стихийных бедствий, укрепление береговой линии – основные направления применения композитного шпунтового ограждения.

Первые сооружения из композитных шпунтовых свай были возведены в США более 25 лет назад и за период эксплуатации зарекомендовали себя с наилучшей стороны. Известным мировым производителем шпунтовых изделий торговой марки SuperLoc™, предназначенных для причальных сооружений в морской среде, является американская фирма Lee Composites™ [9]. Впервые в 1993 году дамба из стекловолоконного пластика на основе винилэфирной смолы была устроена на американском острове Галвестон (штат Техас). Эта стеклопластиковая конструкция до сих пор функционирует, ежегодный мониторинг состояния дает уверенность в надежности и дальнейшей длительной эксплуатации. Даже после известного мощного урагана «Айк» (пятый ураган сезона 2008 года), которому была присвоена четвертая категория по пятибалльной шкале степени опасности Саффира-Симпсона, не были обнаружены повреждения этих стеклопластиковых конструкций [10–11].

Шпунт, выполненный из полимерного композитного материала, обладает высокой механической стойкостью к истиранию, ползучести, растрескиванию, появлению царапин, УФ-деградации и атмосферным воздействиям. Он не подвержен коррозии, гниению и воздействию агрессивных сред; не требует технического обслуживания; устойчив к сезонному перепаду температур, его способность противостоять агрессивной среде значительно выше, чем у стали и бетона, его легче установить в более плотных грунтах, чем шпунтовые пластиковые изделия. Зарубежный опыт свидетельствует о долговечности шпунта и свай из ПКМ: гарантированный срок эксплуатации таких изделий – не менее 50 лет. Известны

многочисленные достоинства технологии берегоукрепления с помощью композитных шпунтовых свай. Во-первых, это небольшой вес изделий обеспечивает простоту и легкость при транспортировке и монтаже. Во-вторых, работы можно проводить в труднодоступных местах и в любых погодных условиях. В-третьих, нет необходимости в привлечении тяжелой крупногабаритной техники [12].

Среди различных классов ПКМ отличающихся составом и свойством полимерных матриц и наполнителей особого внимания заслуживает класс непрерывно армированных композитов. Такие материалы способны обеспечить максимальную реализацию прочностных характеристик при создании уникальных изделий и конструкций применительно к ответственным сооружениям и сложным техническим системам. Общемировые тенденции применения экономически эффективных и экологически безопасных технологий способствовали развитию безавтоклавных методов изготовления ПКМ, таких как RTM, RFI, вакуумная инфузия [13, 14]. Наиболее эффективно применение данных методов при использовании объемно-армирующих преформ из непрерывного армирующего наполнителя.

Одним из способов изготовления объемно-армирующих преформ является процесс плетения. Процесс изготовления ПКМ на основе плетеных преформ является конкурентоспособной альтернативой таким технологическим процессам, как намотка, автоматическая и ручная выкладка [15–18] (рис. 1).

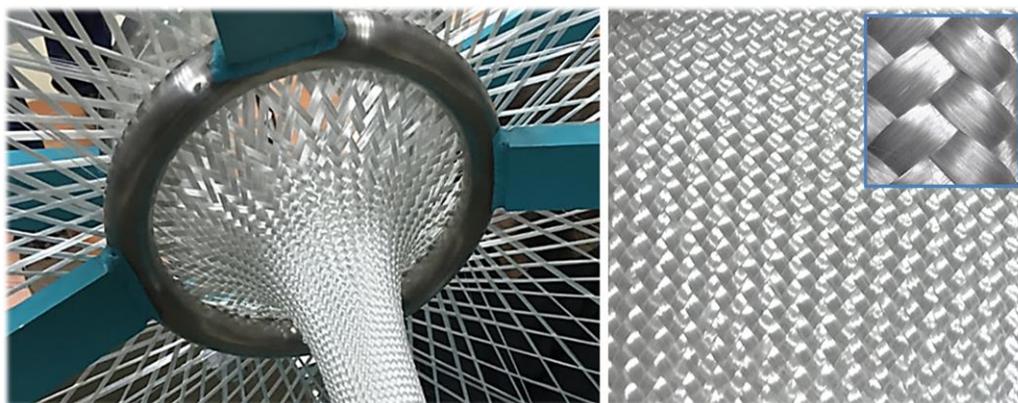


Рис. 1 – Изготовление плетеной преформы из стеклоровинга

Применение плетеных преформ для изготовления полимерных композиционных материалов позволяет реализовать ряд преимуществ, среди которых: экономически эффективные технологии изготовления изделий (RTM, VARTM); высокопроизводительный процесс изготовления преформ; снижение материалоемкости; высокая способность к поглощению энергии удара; высокая стойкость к повреждениям; высокое сопротивление кручению; возможность вплетения закладных элементов и оплетения отверстий.

Использование «стандартных» материалов, в данном случае стеклотканей, является экономически эффективным решением при изготовлении элементов шпунтовых ограждений, в первую очередь из-за широкого спектра предлагаемых на рынке тканей и их, соответственно, не высоких цен. В данном случае возможно говорить об изготовлении из этого материала шпунтов «корытного» типа (аналогов шпунта Ларсена) (рис. 2).



Рис. 2 – Шпунт корытного типа, изготовленный на основе равнопрочной стеклоткани (ФГУП «ВИАМ»)

ПКМ для шпунтовых ограждений изготавливаются из армирующих волокнистых материалов и термореактивных полимерных связующих различной химической природы. Наиболее оптимально для строительных технологий при изготовлении шпунтовых изделий использовать полимерные связующие холодного отверждения, способных к формообразованию в интервале температур $15 \div 60^{\circ}\text{C}$, что позволяет при их переработке прежде всего отказаться от использования дорогостоящего и энергозатратного автоклавного оборудования, а также дает возможность разработать упрощенные энергоэффективные и ресурсосберегающие технологии, такую как технологи вакуумной инфузии.

К преимуществам данной технологии относят: отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования наряду с применением дешевых оснасток обуславливает значительное уменьшение затрат при изготовлении ПКМ; возможность исключения непосредственного контакта человека с компонентами связующего и др.

Метод вакуумной инфузии широко применяется во многих отраслях промышленности при изготовлении деталей слабо- и средненагруженных конструкций из ПКМ [19].

Характеристики ПКМ напрямую зависят от используемого полимерного связующего, поскольку при изготовлении деталей в результате физических и химических процессов оно превращается в трехмерную матрицу, обеспечивающую монолитность конструкционного материала. Из критически важных характеристик ПКМ, зависящих от матрицы отвержденного связующего, необходимо отметить следующие:

- физико-механические свойства и деформационная устойчивость;
- тепло-, термо-, влаго- и атмосферостойкость.

Указанные характеристики являются ключевыми при выборе оптимальной технологии переработки связующего в композиционные материалы в соответствии с конструктивными и геометрическими особенностями изготавливаемой детали или изделия [20–23].

Для выполнения данной работы, нами было выбрано эпоксивинилэфирное связующее, сочетающее в себе преимущества как эпоксидных, так и полиэфирных смол. Главной особенностью данного класса смол является их выдающиеся коррозионная и химическая устойчивости к действию агрессивных сред различной природы и низкие показатели влагопоглощения, что нехарактерно для полиэфиров, отвержающихся по аналогичному радикальному механизму [24–26].

К основным преимуществам шпунтов из композитного материала можно отнести следующие:

- низкие затраты на эксплуатацию;
- легкость изделия по сравнению со стальными аналогами;
- высокая долговечность;
- высокие механические характеристики и прочность.

Кроме того, композитные шпунты характеризуются высокой устойчивостью к биологической коррозии, ржавчине, истиранию, морской воде и ультрафиолетовому излучению.

Экспериментальная часть

Ввиду того, что характеристики ПКМ напрямую зависят от используемого полимерного связующего, что является критическим для применения материалов в условиях повышенной агрессивности среды, например – морской воде, что является обычным для шпунтовых стенок берегоукрепления, данная работа была начата с разработки необходимого связующего.

В ВИАМ разработано высокоэффективное эпоксивинилэфирное связующее, обладающее комплексом свойств, соответствующих его применению при изготовлении элементов шпунтовых ограждений. Ниже, в таблице 1 приводятся его основные свойства.

Таблица 1

Основные свойства эпоксивинилэфирного связующего, используемого для изготовления элементов шпунтовых ограждений

Параметр	Характеристики
Внешний вид, цвет	Низковязкая прозрачная смола бледно-желтого цвета
Время гелеобразования при температуре $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, мин	20 - 40
Кажущаяся вязкость по Брукфильду при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, Па·с	0,2–0,4
Температура стеклования отвержденного связующего, $^\circ\text{C}$.	80
Прочность при статическом изгибе, МПа	115
Модуль упругости при статическом изгибе, ГПа	3,2
Температура стеклования не менее, $^\circ\text{C}$	80

Данное двухкомпонентное эпоксивинилэфирное связующее возможно использовать для изготовления изделий с высокой коррозионной устойчивостью методами вакуумной инфузии, контактного формования или намотки.

Для изготовления элементов шпунтовых ограждений нами был выбран способ вакуумной инфузии, как наиболее простой и позволяющий

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

изготавливать материалы с наименьшими затратами. Нами были отработаны способы изготовления двух основных типов элементов шпунтовых ограждений:

- Шпунт круглого сечения, изготавливаемый на основе плетеного рукава;
- Шпунт корытного типа, изготавливаемый на основе равнопрочной стеклоткани.

Ниже (рис. 3), представлены фотографии процесса изготовления образцов шпунтовых ограждений круглого сечения с использованием плетеной преформы, от фиксации преформы на круглой оснастке (А), ее пропитки в вакуумном пакете (Б, В) до готового изделия (Г).



Рис. 3 – Процесс изготовления образцов шпунтовых ограждений круглого сечения

Данная схема, с используемой надувной многоразовой оснастки, позволяет изготавливать элементы шпунтовых ограждений круглого сечения больших диаметров, что в настоящее время затруднено при использовании например способа пултрузии, ввиду высокой стоимости применяемого пултрузионного оборудования и необходимости в таких изделиях в большом количестве, для обеспечения экономической эффективности их изготовления.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

По схожей схеме, на жесткой «корытоподобной» оснастке, с использованием равнопрочной стеклоткани и эпоксивинилэфирного связующего, были изготовлены образцы элементов шпунтовых ограждений корытного типа (шпунт Ларсена) (рисунок 4).

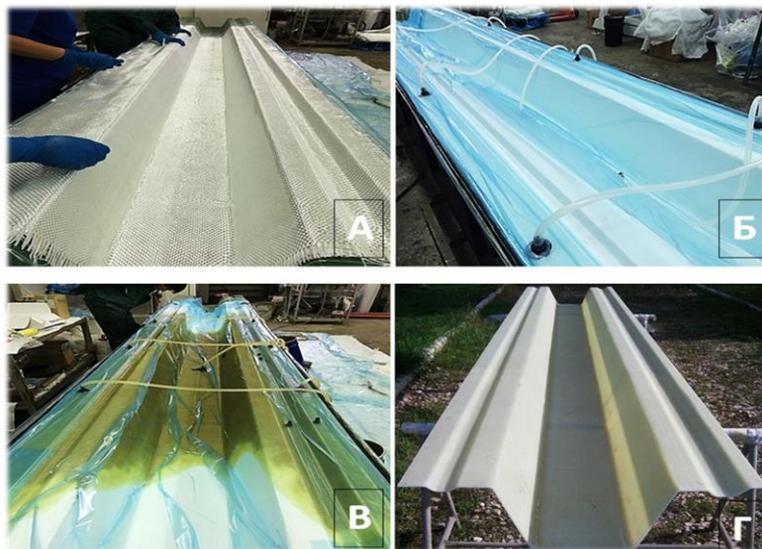


Рис. 4 – Процесс изготовления образцов шпунтовых ограждений корытного типа

Данный процесс схож с процессом изготовления шпунтов круглого сечения: от фиксации равнопрочной стеклоткани на жесткой оснастке (А), ее пропитки в вакуумном пакете (Б, В) до готового изделия (Г).

Как выше уже было сказано, применение материалов в условиях повышенной агрессивности среды, например – морской воде, является обычным для шпунтовых стенок берегоукрепления. Нами было показано, что сочетание стекловолоконного наполнителя с эпоксивинилэфирным связующим дает высококоррозионностойкий материал, позволяющий использовать изделия из такого материала в широком спектре агрессивных сред.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

В таблице 2, приводятся основные физико-химические свойства стеклопластика, выполненного на основе эпоксивинилэфирного связующего для использования в шпунтовых ограждениях.

Таблица 2

Основные физико-химические свойства стеклопластика, выполненного на основе эпоксивинилэфирного связующего для использования в шпунтовых ограждениях

Водопоглощение, %	Влагопоглощение, %	Сохранение мех. свойств при тепловом старении, %	Сохранение мех. свойств при термо-влажностном старении, %	Сохранение мех. свойств по светостойкости, %	Сохранение мех. свойств после термодублирования, %	Сохранение мех. свойств после воздействия УФ-излучения, %
0,37	0,19	93	90	88	85	91

Как видно из приведенной таблицы, полученный стеклопластик обладает высокими характеристиками по влаго- и водостойкости, светостойкости, хорошим сохранением свойств после воздействия УФ-излучения. Также испытаниями подтверждается высокое сохранение свойств пластика на грибостойкость во влажной среде при экспозиции 3 месяца, температурах 50°C и 70°C (сохранение 91 и 98% соответственно), маслам и органическим растворителям.

Кроме того, были проведены и физико-механические испытания стеклопластика, изготовленного с использованием эпоксивинилэфирного связующего и двух типов наполнителя: плетеных преформ и равнопрочной стеклоткани, выполненных их одинакового стеклоровинга. Результаты приведены в таблицах 3 и 4.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Таблица 3

Основные физико-механические свойства стеклопластика на основе плетеных преформ

Наименование характеристики,	При температуре испытания, °С		
	-50	20	50
Предел прочности при растяжении, МПа	360	370	360
Предел прочности при сжатии, МПа	360	340	260
Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа	80	45	41
Предел прочности при изгибе, МПа	365	370	300

Таблица 4

Основные физико-механические свойства стеклопластика из равнопрочной стеклоткани

Наименование характеристики,	Направление приложения нагрузки	При температуре испытания, °С		
		-50	20	50
Предел прочности σ_b , МПа	[0]°	495	420	375
Предел прочности при изгибе, МПа	[0]°	565	510	470
Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа	[0]°	38	40	35
Предел прочности при сжатии, МПа	[0]°	330	320	270

Из приведенных в таблицах данных видно, что свойства образцов стеклопластиков, выполненных на основе плетеных преформ и равнопрочной стеклоткани с использованием одного и того же связующего разнятся, в первую очередь по испытанию на растяжение и сжатие. Вероятнее всего, это связано с тем, что угол армирования плетеной преформы $\pm 45^\circ$, а угол армирования равнопрочной ткани - $0^\circ/90^\circ$, что приводит к таким заметным отличиям в результатах физико-механических испытаний образцов.

Проведен комплекс физико-механических испытаний и оценки напряженно-деформированного состояния образцов элементов шпунтовых

ограждений при различных значениях нагрузок и режимах нагружения (рисунок 5).

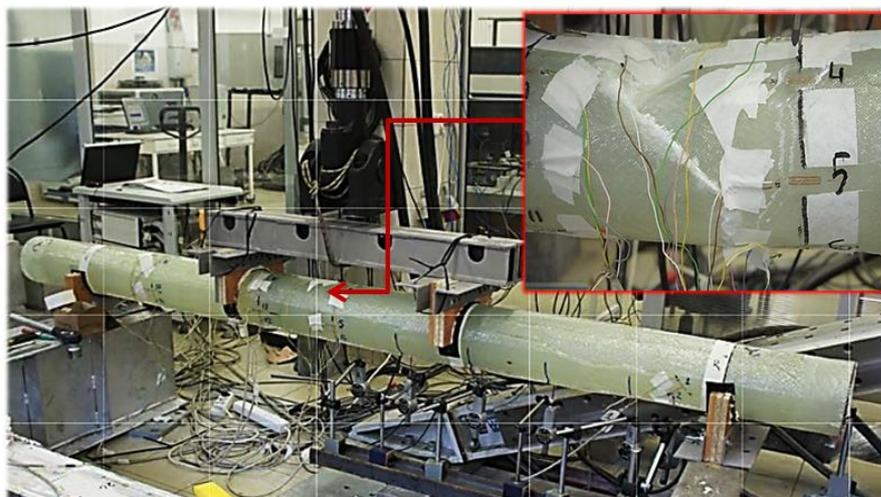


Рис. 5 – Проведение испытаний напряженно-деформированного состояния образцов элементов шпунтовых ограждений (испытания проведены на оборудовании НИУ МГСУ)

Были изготовлены и испытаны цилиндрические оболочки из стеклопластика на основе плетеных преформ. Значения разрушающей нагрузки, полученные в ходе испытаний, дали объективную и четкую картину поведения конструкции, а также позволили подвести под них теоретическую основу для возможного прогнозирования прочности шпунтовых заготовок с другими геометрическими характеристиками. Обычно разрушение при изгибе происходило в области верхних волокон в зоне чистого изгиба, с образованием складки наружной оболочки. Для испытаний были изготовлены образцы с 10 слоями стеклоткани (плетеного рукава). Результаты испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты испытаний конструктивно-подобных элементов

№ образца	Среднее значение внешнего диаметра, мм	Средняя толщина стенки, мм	Расчетный пролет, м	Разрушающая нагрузка, кН
1	196,0	2,50	2,4	16,16
2	192,5	2,20	2,4	13,02
3	197,0	2,51	2,4	20,66
4	196,2	2,60	2,4	27,96
5	198,0	2,50	2,4	20,36
6	192,0	2,50	2,4	19,27
7	199,0	2,60	2,4	27,68

По разработанной нами технологии, методом вакуумной инфузии, с использованием жесткой «корытоподобной» оснастки, равнопрочной стеклоткани и эпоксивинилэфирного связующего, была изготовлена партия элементов шпунтовых ограждений корытного типа (шпунт Ларсена). С целью укрепления береговой линии водоема, была установлена поземная защитная стенка с использованием изготовленных шпунтов (рисунок 6). Видно, что ввиду небольшого веса изделий, нет необходимости в привлечении специализированной строительной техники для установки элементов шпунтовых ограждений в подготовленное место установки. Шпунтовые ограждения возможно устанавливать как вручную, так и с использованием малогабаритных вибропогружателей или ручных пневмопробойников в полевых условиях.

Установленная на берегу подземная защитная стенка обеспечивает исключения подвижки грунта и организацию противодиффузионной завесы.



Рис. 6 – Укрепление береговой линии водоема с помощью стеклопластиковых шпунтов корытного типа производства ФГУП «ВИАМ» (ПГТ Языково Корсунского района Ульяновской области)

Заключение

Таким образом, в результате проведенной работы был разработан стеклопластик, изготавливаемый с использованием плетеных преформ и равнопрочной стеклоткани.

Показаны высокими характеристики материала по влаго- и водостойкости, светостойкости, с хорошим сохранением свойств после воздействия УФ-излучения. Физико-механические свойства материала показаны на уровне существующих стеклопластиков. Изготовлены элементы шпунтовых ограждений двух типов, круглого сечения и корытного типа, проведены испытания конструктивно-подобных элементов. Полученные результаты позволили дать теоретическую основу для возможного прогнозирования прочности шпунтовых заготовок с другими геометрическими характеристиками.

С использованием изготовленной партии элементов шпунтовых ограждений, установлена подземная защитная стенка, исключаящая

подвижки грунта и обеспечивающая организацию противодиффузионной завесы.

Можно с уверенностью сказать, что использование композитных шпунтов является весьма перспективным направлением применения ПКМ в гражданских областях промышленности, позволяющее решать значительное количество вопросов по снижению затрат на транспортировку, сокращению сроков возведения шпунтовых ограждений и количеству применяемой тяжелой строительной техники, увеличению сроков безремонтной эксплуатации и сроков службы шпунтового ограждения.

Литература

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36-39.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. // СПб.: НОТ, 2008. С. 820–830.
4. Афанасьев Д.В., Ощепков М.Ю. Безавтоклавные технологии. //Композитный мир, 2010. №5, С. 28–37.
5. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. №4. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 24.11.2016).
6. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ //Авиационная промышленность. 2009. №4. С. 36–46.

7. Онлайн версия журнала «Промышленные материалы»: <http://promresursy.com/materialy/polimery/kompozitnyeaterialy/#ixzz4GIIgCE42>, дата обращения 03.08.2016.

8. Интернет-версия журнала «Pile Buck Magazine», <http://www.pilebuck.com/>, дата обращения 06.08.2016.

9. Официальный сайт фирмы Lee Composites™, <http://www.leecomposites.com/>, дата обращения 04.08.2016г.

10. Официальный сайт фирмы «Creative Pultrusions», <http://www.creativepultrusions.com/>, «Product Brochure Superloc Fiberglass Reinforced Polymer (FRP) Sheet Piling and Accessories», p.14;

11. Овчинников И.И., Овчинников И.Г., Чесноков Г.В., Михалдыкин Е.С. О проблеме расчета трубобетонных конструкций с оболочкой из разных материалов. Часть 3. Опыт применения полимерных композитных материалов в мостостроении. // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» <http://naukovedenie.ru>, 2015. Т. 7, №5. С. 1–39.

12. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е., Донецкий К.И. Применение плетеных преформ для полимерных композиционных материалов в гражданских областях промышленности (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №1. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-5-5

13. Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. «Связующее холодного отверждения для строительной индустрии. // Клеи. Герметики. Технологии, 2012. №5. С. 40–44.

14. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6

15. Донецкий К.И., Хрульков А.В., Коган Д.И., Белинис П.Г., Лукьяненко Ю.В. Применение объемно-армирующих преформ при изготовлении изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 35–39.

16. Донецкий К.И., Коган Д.И., Хрульков А.В. Использование технологий плетения при производстве элементов конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. №10. Ст. 04 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 22.11.2016).

17. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Научные основы технологии. 2009. 380 с.

18. Душин М.И., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю. Установление причин образования пористости при изготовлении ПКМ. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 6 (42). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 23.11.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-8-8

19. Берлин А.А. «Полимерные композиционные материалы», изд. Профессия, Санкт-Петербург, 2008 г., с. 100-101, 521-522.

20. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формований ПКМ. //Авиационные материалы и технологии, 2012. №S. С. 292–301.

21. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебн. пособ. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. С. 69–75.

22. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения. //Авиационные материалы и технологии, 2012. №S. С. 260–265.

23. Young R. E., in «Unsaturated Polyester Technology», Bruins P. E., Ed., Gordon and Breach. New York, 1976, p. 315–342.

24. Kelly M. E., in «Unsaturated Polyester Technology», Bruins P. E., Ed., Gordon and Breach. New York, 1976, p. 343-367.

25. Yeh H. Y., Yang S. C., «Building a composite transmission tower», J. Reinf. Plast. Compos. 1997, 16(5), p. 414-424.

26. Sonti S. S., Barbero E. J, «Material characterization on pultruded laminates and shapes», J. Reinf. Plast. Compos. 1996, 15(7), p. 701-717.

27. Brown J. R., Mathys Z. «Reinforcement and matrix effects on the combustion properties of glass reinforced polymer composites», Composites, 1997, 28(7), p. 675–681.

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

УДК 544.651.13: 544.621.22

**Никель-фосфорные покрытия из пирофосфатного электролита для
защиты от коррозии изделий сложной геометрии**

Красиков А.В.¹

Krasikov Aleksey Vladimirovich, PhD in Chemical sciences

nrk3@crism.ru

¹НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,
Санкт-Петербург, Россия

¹Central Research Institute of structural materials "Prometey" named by I.V.
Gorynin of National Research Center "Kurchatov Institute", Russia

Аннотация:

Гальванические покрытия сплавами никель-фосфор применяются для упрочнения поверхности, повышения износостойкости и коррозионной стойкости. Они устойчивы к действию щелочей и органических кислот, повышенной стойкостью обладают покрытия с 10% фосфора после термообработки. Перспективной технологией их нанесения является электрохимическое осаждение, однако с ее помощью затруднительно обеспечить равномерность химического состава по всей поверхности сложнопрофильного изделия. В НИЦ «Курчатовский институт»-ЦНИИ КМ «Прометей» разработан электролит и технологический режим, позволяющий получать покрытия с 10% фосфора на изделиях сложной геометрии с однородным составом. Полученные покрытия перспективны для применения в морской и авиационной технике.

Ключевые слова:

никель-фосфорные покрытия, равномерность распределения элементов, коррозионная стойкость, износостойкость.

Abstract:

Galvanic Ni-P coatings are used for surface strengthening, corrosion and wear resistance improvement. They are resistant to alkali and organic acids action, coatings with 10% of phosphorus possess the improved resistance after heat treatment. Electrochemical deposition is a perspective technology of their plating, but guaranteeing homogeneity of coatings chemical composition seems to be difficult by this technology. A new electrolyte and technological regime allowing to plate Ni-P coatings with 10% of phosphorus and homogeneous composition on complex-shape parts was developed in NRC “Kurchatov Institute” – CRISM “Prometey”. The coatings obtained are perspective for application in aviation and naval technique.

Keywords:

nickel-phosphorus coatings, alloy components distribution homogeneity, corrosion-resistance, wear-resistance.

Введение

Гальванические покрытия сплавами никель-фосфор применяются для упрочнения поверхности, повышения износостойкости и коррозионной стойкости. Они устойчивы к действию щелочей и органических кислот, повышенной стойкостью обладают покрытия с 10% фосфора после термообработки. Также покрытия Ni-P можно применять для повышения стойкости деталей в случае коррозии под напряжением [1]. Эти свойства делают никель-фосфорные покрытия перспективными для защиты широкого спектра изделий, а технология их нанесения позволяет защищать изделия сложной геометрической формы.

Важным качеством электролита является рассеивающая способность, то есть способность, при этом необходимо обеспечить равномерное распределение всех компонентов покрытия по поверхности изделия. Наиболее однородный состав никель-фосфорных покрытий достигается при химическом никелировании, однако этот процесс не стабилен и трудноуправляем. Более технологичным и предпочтительным методом нанесения никель-фосфорных покрытий является электроосаждение.

Проблему равномерного распределения никеля и фосфора по поверхности при электроосаждении на изделия сложной геометрии можно решить за счет использования электролитов с высокой рассеивающей способностью и выбора технологических режимов, при которых локальные перепады плотности тока незначительно влияют на химический состав и свойства сплава. Для решения этой технической задачи был выбран пирофосфатный электролит, который позволяет добиваться равномерного распределения материала покрытия по поверхности изделия [2, 3]; кинетика электроосаждения индивидуального никеля из этого электролита подробно рассмотрена в работе [4]. Интересно, что хотя пирофосфатный электролит известен для осаждения никеля и его сплавов с металлами [5–9], работ по электрохимическому нанесению покрытий Ni-P из этого электролита практически не проводится.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи концентрации гипофосфита натрия в электролите и режима осаждения покрытия Ni-P из пирофосфатного электролита со структурой и его свойствами, а так же определение условий, при которых состав покрытия не зависит от плотности тока.

Методика экспериментов

Для экспериментов использовали электролит на основе дифосфатного комплекса никеля, состав которого приведен в таблице 1. Для стабилизации

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

pH электролита был введена соль аммония, что рекомендовано для пирофосфатных электролитов никелирования авторами как современных, так и ставших классическими работ [2, 3, 5]. Выбор концентрации сульфата аммония обусловлен результатами [10].

Электролиты готовили из реактивов квалификации не ниже ЧДА, растворяя их в дистиллированной воде. Состав исследованных электролитов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исследуемых электролитов

Соль	NiSO ₄	K ₄ P ₂ O ₇	(NH ₄) ₂ SO ₄	NaH ₂ PO ₂
Концентрация, моль/л	0,20	0,60	0,15	0 – 0,20

Покрyтия наносили на обезжиренные образцы из медной фольги 80,0×15,0×0,2 мм, при этом покрывали часть образца размером 30×15 мм и площадью 9,0 см². Осаждение вели в ванне объемом 0,5 л с анодами из никеля марки Н0. В качестве источника питания использовали источник постоянного тока Б5-49.

Химический состав покрытий определяли с помощью энергодисперсионного микроанализатора IncaX-MAX, встроенного в растровый электронный микроскоп Tescan Vega, микротвердость – с микротвердомера ПМТ-3М с индентером Вика. Пористость покрытий определяли анализом электронных изображений с помощью программного обеспечения VegaTC. Фазовый состав покрытий определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance с Cu Kα излучением.

Результаты и обсуждение

Проведенные исследования показывают, что влияние концентрации гипофосфита натрия в электролите на процесс осаждения покрытий нелинейно. Введение в электролит никелирования даже небольшой концентрации гипофосфита натрия (0,05 моль/л) приводит к резкому

снижению выхода по току на 18–24% (рис. 1.). Повышение концентрации гипофосфита натрия в растворе вызывает дальнейшее снижение выхода по току сплава, но менее интенсивное. Так же снижение выхода по току с ростом плотности тока наблюдалось при осаждении Ni-P покрытий из сульфатно-глутаратно-хлоридного электролита [11]. Этот эффект может быть обусловлен повышением активности материала покрытия по отношению к реакции выделения водорода [12], или особенностями восстановления компонентов сплава и формирования его структуры.

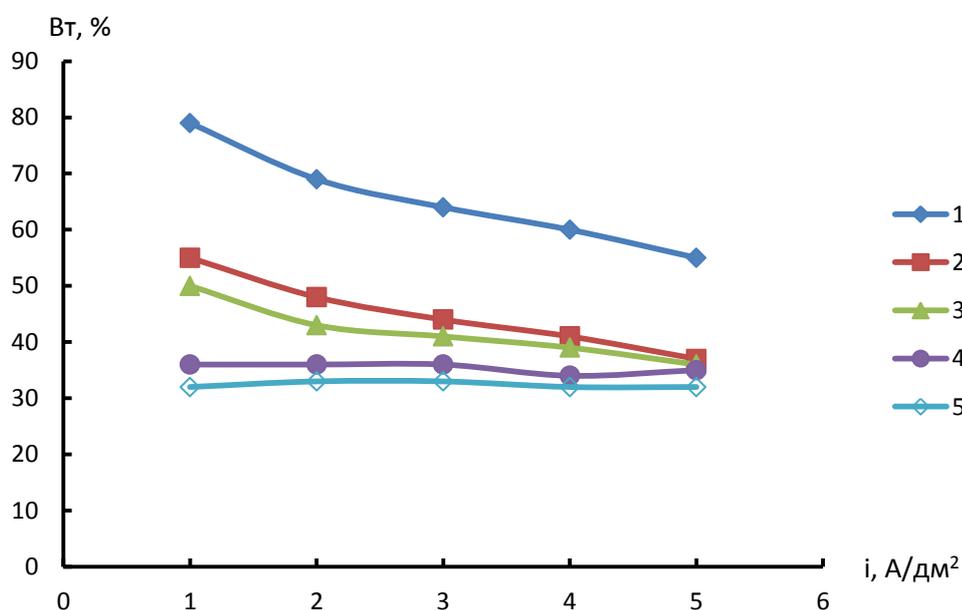


Рис. 1 – Зависимость выхода по току покрытия от плотности тока из электролитов с различной концентрацией гипофосфита натрия, моль/л:
1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,15; 5 – 0,20

Так, в работе [13] при рентгеноструктурном исследовании никель-фосфорного покрытия, осаждённого из сульфатного электролита в течение различного времени, показано, что сначала образуются зародыши кристаллического никеля, а аморфная фаза, содержащая фосфор, появляется несколько позже. Авторы работы объясняют это тем, что никель восстанавливается легче, чем фосфор, а фосфор, восстановившись, существует в виде атомарного фосфора, адсорбированного на поверхности.

Аморфная фаза твердого раствора фосфора в никеле образуется лишь тогда, когда достигается определенная поверхностная концентрация фосфора. В соответствии с наблюдениями авторов, природа подложки не влияет на очередность формирования зародышей: на стеклоуглеродных пленках, также как и на латунных, сначала образуется кристаллический никель, потом аморфный Ni-P. Возможно, атомарный фосфор блокирует участки, энергетически выгодные для кристаллизации никеля, что тормозит разряд никеля, а также препятствует его нормальной кристаллизации, из-за чего и образуется аморфное покрытие.

Важно отметить, что повышение плотности тока практически линейно снижает выход по току, как сплава, так и чистого никеля (рис. 1), однако увеличение концентрации гипофосфита натрия ослабляет это влияние и при 0,15–0,20 моль/л NaH_2PO_2 выход по току не превышает 35% и плотность тока практически не влияет на выход по току Ni-P.

В работе [14] при снятии циклической поляризационной кривой на медном электроде обнаружено, что при повышении концентрации гипофосфита натрия снижается катодная поляризация. Вероятно, низкий выход по току при низких плотностях тока вызван суммарным действием ингибирования разряда никеля атомарным фосфором, снижения катодного потенциала [13], вследствие чего также возможно некоторое торможение восстановления металла по сравнению с водородом, по механизму, описанному на примере восстановления кобальта [15]. Снижение выхода по току может приводить к разнотолщинности покрытия при значительных отклонениях локальной плотности тока от заданного значения, однако, это не является критичным в случае однородности химического состава покрытия.

Влияние плотности тока на содержание фосфора в покрытии при различных концентрациях гипофосфита натрия показано на рис. 2. Как видно из рисунка, содержание фосфора в покрытии повышается по мере роста

концентрации гипофосфита. При малых плотностях тока существует область с повышенной концентрацией фосфора, по мере повышения концентрации гипофосфита эта область расширяется, что говорит о возможном разряде фосфора на предельном токе. При этом в условиях проведенного эксперимента содержание фосфора выходит на насыщение при концентрации гипофосфита 0,15 – 0,20 моль/л (рис. 2). Выход на некое предельное содержание фосфора наблюдался в работе [16], где насыщение достигалось при 30 г/л (0,28 моль/л) гипофосфита натрия и концентрация фосфора в покрытии составляла 25 ат. % (15 масс.%). Постоянство химического состава покрытия в области плотностей токов $2 - 5 \text{ А/дм}^2$ (рис. 2, кривые 1, 2) может быть обусловлено пропорциональным изменением парциальных плотностей тока при изменении суммарной плотности тока, либо восстановлением обоих компонентов покрытия на предельном токе.

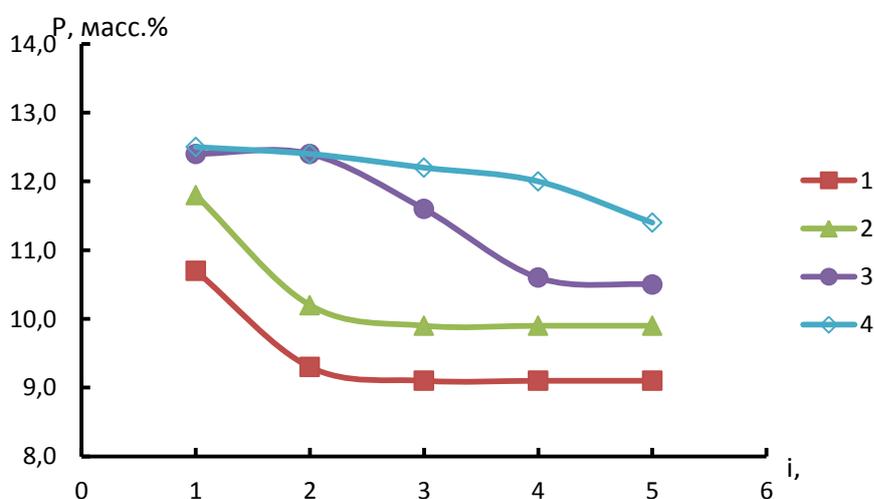


Рис. 2 – Зависимость содержания фосфора в от плотности тока при осаждении покрытия Ni-P из электролитов с различной концентрацией гипофосфита натрия, моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,10; 3 – 0,15; 4 – 0,20

Из полученных данных по химическому составу покрытия Ni-P следует, что для исследованных электролитов существуют два варианта сочетания условий, при которых химический состав покрытия не зависит от плотности тока. Такие покрытия осаждаются либо из электролитов с

большей концентрацией гипофосфита натрия при плотностях тока до 3 А/дм^2 , либо из электролитов с пониженной концентрацией гипофосфита ($0,05 - 0,10 \text{ моль/л}$) плотности тока $3-5 \text{ А/дм}^2$. По-видимому, это связано с тем, что восстановление фосфора осложнено наложением диффузионных ограничений или адсорбционными явлениями.

Несмотря на высокое содержание фосфора в покрытиях, осаждающихся из растворов с концентрацией гипофосфита $0,15$ и $0,20 \text{ моль/л}$ они являются менее предпочтительными для практических целей из-за низкого выхода по току, который может привести к наводороживанию и охрупчиванию и покрытия и детали. Более перспективным подставляется электролит с $0,10 \text{ моль/л}$ NaH_2PO_2 , из которого осаждаются плотные беспористые покрытия (табл.2, рис. 3).

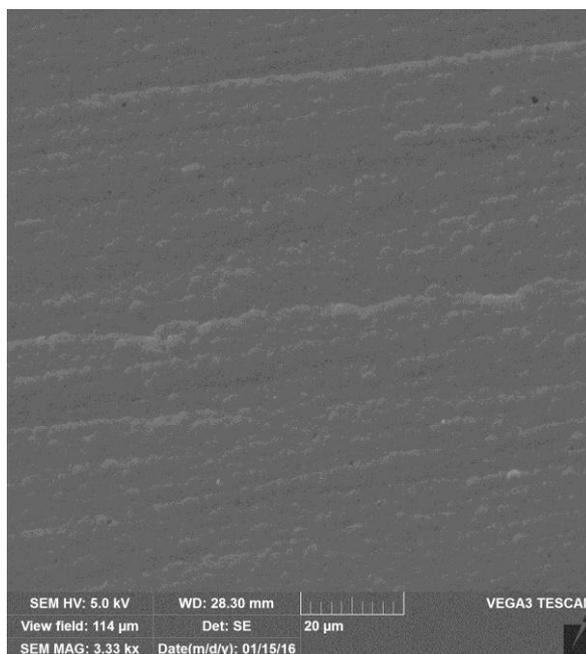


Рис. 3 – морфология покрытия осажденного из электролита с $0,10 \text{ моль/л}$ NaH_2PO_2 при плотности тока 4 А/дм^2

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Таблица 2

Микротвердость и пористость никель-фосфорных покрытий с 0,10 моль/л NaH_2PO_2 , осажденных при различных плотностях тока

Плотность тока, А/дм ²	Содержание фосфора, масс.%	Микротвердость, ГПа	Пористость покрытия, %
1	11,8	5,23	1,1
2	10,2	5,19	0,4
3	9,9	5,11	0,0
4	9,9	5,13	0,0
5	9,9	5,18	0,1

Важно отметить, что микротвердость покрытий, осажденных из электролита с 0,10 моль/л гипофосфита натрия слабо зависит от плотности тока в широком её диапазоне от 3 до 5 А/дм² (табл. 2), что говорит об однородности структуры осажденного материала и, по-видимому, о равномерном распределении механических свойств по поверхности изделий. Небольшое повышение микротвердости с ростом плотности тока может быть обусловлено усилением наводороживания вследствие снижения выхода по току.

Рентгеноструктурный анализ образцов показывает, что покрытие представляет собой аморфный материал и является твердым раствором фосфора в никеле (рис. 4а.). В соответствии с диаграммой состояния Ni-P при 10 масс.% фосфора (17 ат.%) покрытие состоит из смеси твердого раствора Ni-P и соединения Ni_3P [17]. Очевидно, что термообработка аморфного твердого раствора приведет к кристаллизации Ni_3P и значительному упрочнению покрытия. Рентгеноструктурный анализ покрытий, отожженных в течение 1 ч при температуре 350°C показал наличие что покрытия при термообработке становятся двухфазными и состоят из обедненного твердого раствора на основе ГЦК-никеля и соединения Ni_3P (рис. 4б). Благодаря этому микротвердость покрытия повысилась с 5,13 ГПа до 7,68 ГПа.

Однородность химического состава, структуры и беспористость в широкой области плотностей тока говорит о нечувствительности

технологического процесса к локальным перепадам плотности тока на поверхности, что подтверждает делает разработанные покрытия перспективными для защиты изделий сложной геометрии, применяемых в авиации и морской технике.

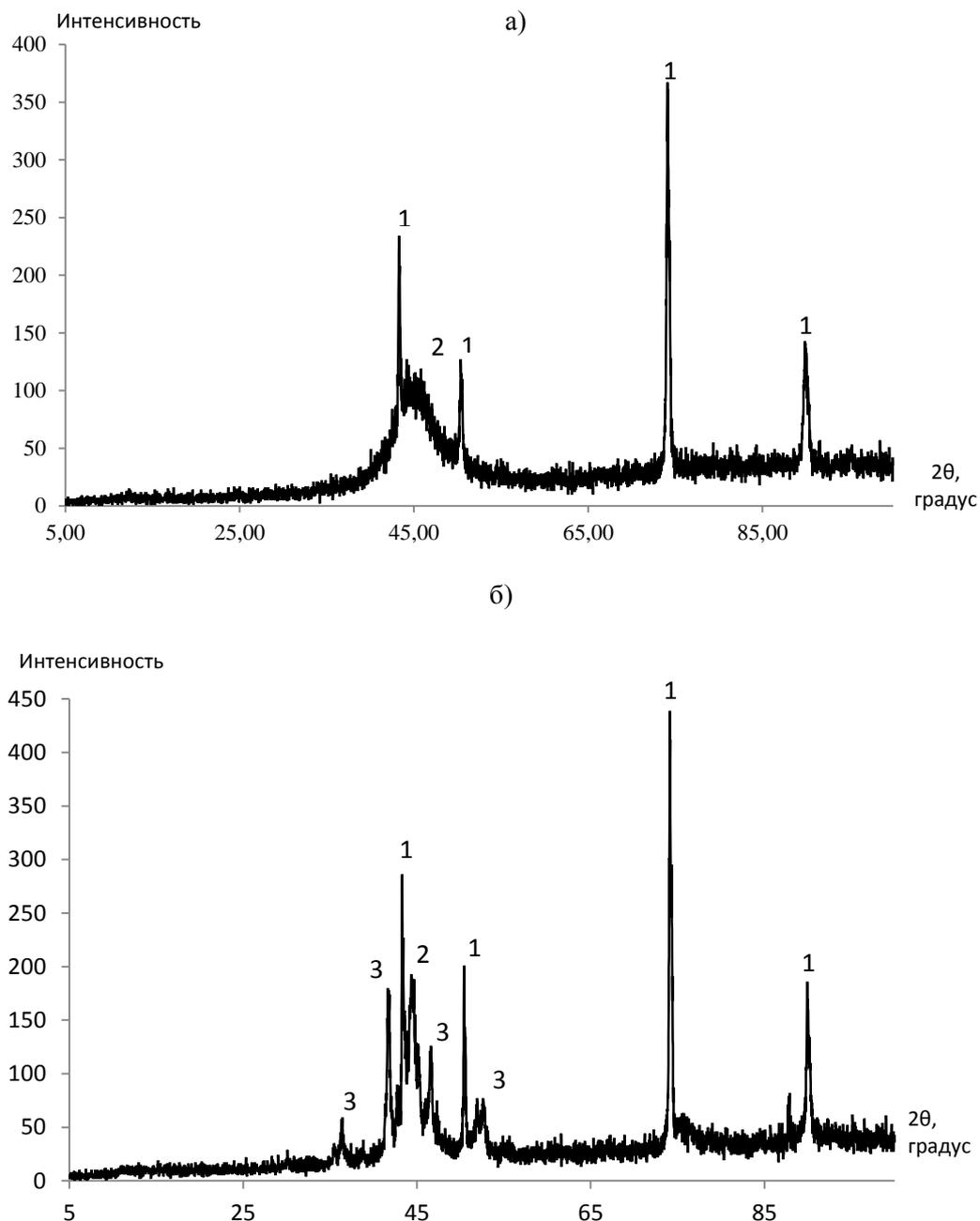


Рис. 4 – дифрактограмма покрытия Ni-10%P, осажденного из электролита с 0,10 моль/л NaH_2PO_2 при плотности тока $4 \text{ A}/\text{дм}^2$
а) неотожженный образец; б) после термообработки 350°C , 1 ч.:
1 – медь; 2 – твердый раствор фосфора в никеле, 3 – Ni_3P

Выводы

1. Исследованы зависимости электроосаждения сплавов никель-фосфор из пирофосфатного электролита с различными концентрациями гипофосфита натрия. Показано, что повышение концентрации гипофосфита натрия до 0,15 моль/л приводит обогащению сплава фосфором, но дальнейшее её увеличение на состав покрытия влияет слабо.

2. Найдено, повышение концентрации гипофосфита натрия от 0,05 до 0,20 моль/л при постоянной концентрации ионов никеля значительно снижает выход по току сплава.

3. Обнаружено, что при концентрации гипофосфита натрия 0,05 и 0,10 моль/л существует интервалы плотности тока $3 - 5 \text{ А/дм}^2$, при которых формируются покрытия постоянного химического состава.

4. Найдены условия электролиза, в которых процесс формирования покрытия нечувствителен к локальным перепадам плотности тока и обеспечивается осаждение практически беспористых покрытий с микротвердостью 5,1 ГПа.

5. Показано, что термообработка покрытий, полученных при установленных в данной работе условиях, позволяет значительно повысить микротвердость до 7,7 ГПа.

Литература

1. Гальванотехника: Справочник. /под ред. Гринберга А.М., А.Л. Иванова, Л.Л. Кравченко. М.: Металлургия. 1987 г. 736 с.
2. Андрищенко Ф.К., Орехова В.В., Павловская К.К. Пирофосфатные электролиты. Киев: Техніка, 1965. 86 с.
3. Орехова В.В., Байрачный Б.И. Теоретические основы гальваностегических процессов. Киев: Выша школа. 1998. 208 с.

4. Красиков А.В., Красиков В.Л., Нараев В.Н. Механизм катодного восстановления пирофосфатного комплекса никеля // Известия СПбГТИ(ТУ). 2012, Н. 15(41). С. 37–40.

5. Пурин Б.А. Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов. Рига: Зинатне, 1975. 196 с.

6. Александрова Г.С., Варыпаев В.Н. Особенности электроосаждения сплава никель молибден на сетчатый катод // Ж. прикл. химии, 1981. Т. 54. № 8. С. 1849–1851.

7. Стасов А.А. Электроосаждение никельмолибденовых сплавов из пирофосфатного электролита и исследование их физико-механических свойств. Автореферат дисс... канд. техн. наук. Воронеж. 1971. 16 с.

8. Стасов А.А., Пасечник С.Я. Электроосаждение никельмолибденовых покрытий из пирофосфатного электролита. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1973. Т. 16. № 4. С. 600–603.

9. Cesiulis H., Budreika A. Electroreduction of Ni(II) and Co(II) from Pyrophosphate Solutions. // Materials Science. 2010. V. 16. № 1. P. 52–56.

10. Красиков А.В. Электроосаждение сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита. Дисс.. канд. хим. наук. СПб. 2012. 139 с.

11. Спицина А.А., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глутаратно-хлоридного электролита // Успехи в химии и химической технологии. Т. 26, № 7(136). 2012. С. 126–129,

12. О. В. Долгих, Н. В. Соцкая, Ю. Г. Кравцова, О. В. Слепцова. Каталитическая активность никелевых сплавов в реакции выделения водорода // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация. №1. 2007. С. 33–38.

13. Xuetao Yuan, Dongbai Sun, ZhiqiangHua, Lei Wang. Initial electrodeposition behavior of amorphous Ni–P alloys// Advanced Materials Research Vols. 154-155 (2011). P. 535–539

14. T. Mahalingam, M. Raja, S. Thanikaikarasan, C. Sanjeeviraja, S. Velumani, Hosun Moon, Yong Deak Kim. Electrochemical deposition and characterization of Ni–P alloy thin films // *Materials Characterization*, N. 58. 2007. P. 800–804.

15. Красиков В.Л. Роль промежуточных частиц электрохимического восстановления кобальта в образовании кислородсодержащих примесей.// *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2015, Н. 31(57). С. 40–46.

16. Fang Zhaoheng. Electrodeposition of amorphous Ni-Palloy coatings // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, V. 7, N. 3. 1997. P. 148–151.

17. Диаграммы состояния двойных металлических систем. / под ред. Лякишева Н.П. Т. 3, Кн. 1. М.: Машиностроение. 2001 г. 872 с.

УДК 620.193.21

Применение интегрального коэффициента коррозионного разрушения для прогнозирования изменения прочностных свойств деформируемых алюминиевых сплавов

Application of the integrated coefficient of the corrosion destruction for predicting the changes in the properties of the deformable aluminum alloys

Курс М.Г.¹, к.т.н.; Кутырев А.Е.¹, к.х.н.

Maria Kurs, Alexey Kutirev

KursMG@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

¹*Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

Аннотация:

В работе проведено исследование на предмет возможности прогнозирования изменения прочностных характеристик алюминиевых сплавов на длительные сроки экспозиции с использованием интегрального коэффициента коррозионного разрушения, рассчитываемого по совокупности наиболее значимых параметров коррозионной стойкости

Ключевые слова:

коррозия, алюминиевые сплавы, интегральный коррозионный коэффициент, натурно-ускоренные испытания.

Abstract:

The study was carried out on the possibility of predicting the change in the strength characteristics of aluminum alloys for long exposure times using the integral coefficient of corrosion failure, calculated by the combination of the most significant parameters of corrosion resistance

Keywords:

corrosion, aluminum alloys, integral estimate, full-scale accelerated tests, coefficients of corrosion resistance.

Введение

Проведение комплексных климатических испытаний, направленных на обеспечение безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждения относится к приоритетным стратегическим направлениям развития материалов и технологий [1–3].

Для деформируемых алюминиевых сплавов, доля применения которых в качестве основных конструкционных материалов в изделиях авиакосмической техники является достаточно весомой, особую актуальность приобретает вопрос разработки методик прогнозирования изменения их свойств. Основным препятствием разработки таких методик является склонность к локальным видам разрушения алюминиевых сплавов, в то время как, к примеру, для равномерно разрушающихся углеродистых сталей, широко используются методы прогнозирования коррозионных потерь по показателям снижения массы [4–6].

Ранее в работах [7–8] был предложен метод расчета интегрального коэффициента коррозионного разрушения алюминиевых сплавов,

включающего в себя наиболее значимые и чувствительные к изменению агрессивности коррозионного воздействия параметры, характеризующие коррозионно-активное состояние материала.

В настоящей работе на основе четырехлетних испытаний алюминиевых сплавов пяти систем предложен способ прогнозирования потерь прочности алюминиевых сплавов на более длительные сроки экспозиции на основе анализа кинетики изменения коррозионных характеристик образцов алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях.

Методика эксперимента и материалы для испытаний.

Преимущества применения натурно-ускоренного метода климатических испытаний для получения сведений о поведении материалов в жестких условиях повышенного содержания хлорид-ионов в атмосфере приведены в работах [9–10].

В настоящей работе проведение натурно-ускоренных испытаний осуществлялось в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова [10], представляющим умеренно теплый климат, характеризующийся повышенным содержанием хлоридов в атмосфере. Для проведения испытаний были определены следующие условия:

- установка образцов в горизонтальном положении на стенде под навесом климатической станции;
- экспозиция образцов без облива и с обливом раствором морской соли в концентрации 5 г/л. Облив осуществлялся методом распыления мелкодисперсного раствора морской соли с помощью пульверизатора 1 раз в день в вечернее время;
- общий срок экспозиции составил 6 лет с промежуточными съемами после 3, 6 мес., 1, 2 и 4 лет.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Для испытаний были применены листы деформируемых алюминиевых сплавов пяти различных систем толщиной ~ 2 мм.

Для исследуемых материалов после испытаний была проведена оценка потерь массы, глубины и характера межкристаллитной коррозии, глубины питтинговой коррозии и склонности к РСК. Метод расчета интегрального коэффициента [7] проводится с учетом различной степени влияния этих параметров на снижение механических свойств. В Таблице 1 показана градация параметров коррозионного разрушения, особенности кинетики их развития и способы выявления на материале, эксплуатируемого в составе конструкции.

Как видно из таблицы 1, наибольшую опасность представляет межкристаллитная коррозия, которую невозможно обнаружить визуально, и которая оказывает наибольшее значение на снижение механических свойств.

Таблица 1

Влияние на снижение механических свойств

	Показатель	Особенности	Выявление в конструкции
Увеличение значимости влияния на снижение мех. свойств ↓	Потеря массы (ОК)	Оказывает наименьшее влияние, скорость роста снижается со временем	Не контролируется
	Питтинговая коррозия	Может являться концентратором напряжения	Визуально/капиллярный метод контроля
	Расслаивающая коррозия (РСК)	Скорость роста не снижается со временем	Определяется визуально
	Межкристаллитная коррозия (МКК)	Скорость роста снижается со временем для большинства сплавов	Выявление неразрушающими методами контроля невозможно

Таким образом, применение результатов, свидетельствующих о склонности к тем или иным видам локальной коррозии и кинетики их

развития при синергетическом воздействии факторов внешней среды позволило бы в значительной мере повысить информативность профилактических осмотров и способствовать обоснованию мер по рекомендациям проведения ремонтных мероприятий при наличии коррозионных поражений в конструкции.

Результаты испытаний и обсуждение

На рис. 1–3 показаны кинетические кривые изменения потерь массы, глубины питтинговой и межкристаллитной коррозии, а также построены прогнозные кривые для определения потенциальных потерь после 6 лет испытаний. Показано, что наиболее оптимальным является применение степенной зависимости.

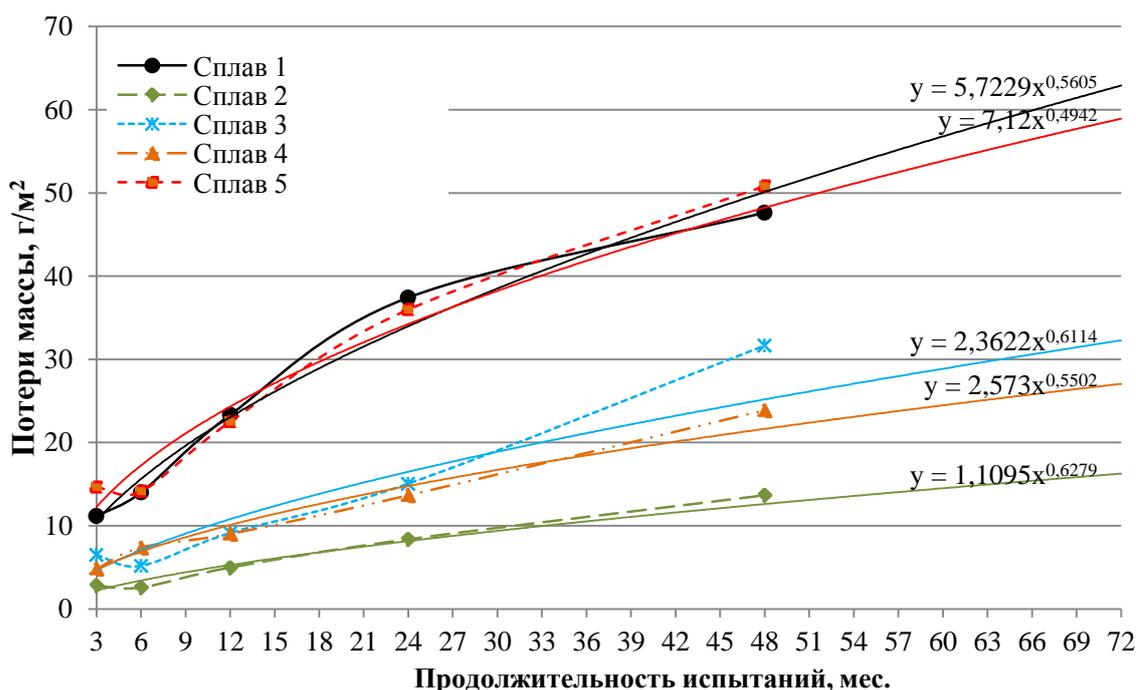


Рис. 1 – Изменение потерь массы образцов алюминиевых сплавов, получение прогнозных значений изменения свойств на срок до 6 лет

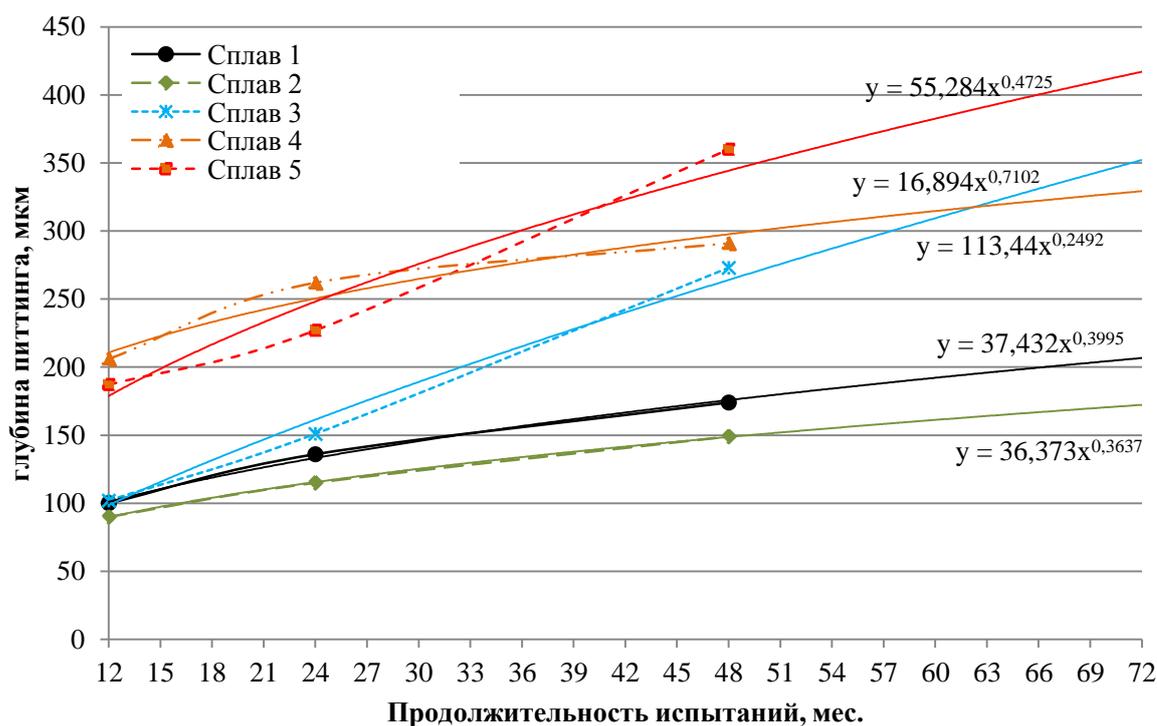


Рис. 2 – Изменение глубины питтинга образцов алюминиевых сплавов, получение прогнозных значений изменения свойств на срок до 6 лет

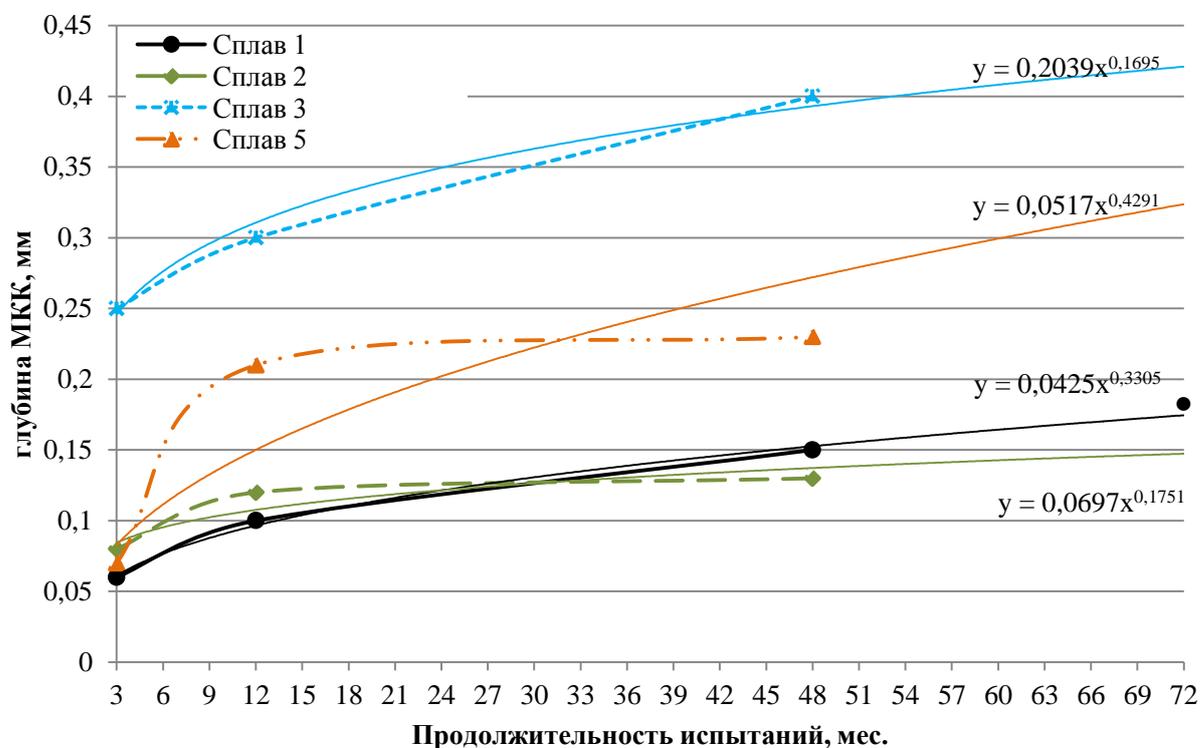


Рис. 3 – Изменение глубины МКК образцов алюминиевых сплавов, получение прогнозных значений изменения свойств на срок до 6 лет

Известно, что скорость роста межкристаллитной коррозии замедляется со временем. Сравнение результатов натурно-ускоренных испытаний с лабораторными по оценке склонности к МКК по ГОСТ 9.021 показало, что сплавы, обладающие повышенной склонностью к МКК – сплавы 3 и 5 (0,25 и 0,2 мм соответственно) характеризуются склонностью к росту МКК и после длительной экспозиции. Для сплавов же 1 и 2, показавших меньшую склонность к МКК в растворе – 0,05 и 0,1 мм соответственно, – характерна стабилизация роста уже после 1 года испытаний.

По полученным прогнозным кривым были определены значения показателей коррозионной стойкости после 6 лет испытаний, по которым в соответствии с методикой [7] был рассчитан интегральный коррозионный коэффициент (Таблица 2). Для сплавов 2 и 5, показавших склонность к расслаивающей коррозии, были взяты значения РСК, полученные после 4 лет натурно-ускоренных испытаний.

Таблица 2.

Расчет интегрального коррозионного коэффициента

Сплав	Индекс «С»	Индекс «П»	Индекс «М»	Склонность к РСК	Индекс $K_{кс}$
1	С5	П4	М3	2 балл	К4
2	С3	П4	М3	7 балл	К6
3	С5	П5	М5	2 балл	К7
4	С4	П5	М1	2 балл	К2
5	С5	П5	М4	8 балл	К7

Ранее в работе [7] на основе анализа объема данных по результатам натурно-ускоренных испытаний были получены диапазоны прочностных потерь, – временного сопротивления при растяжении и предела текучести, –

соответствующих индексам интегрального коэффициента по шкале от 1 до 7 (Рис. 4).

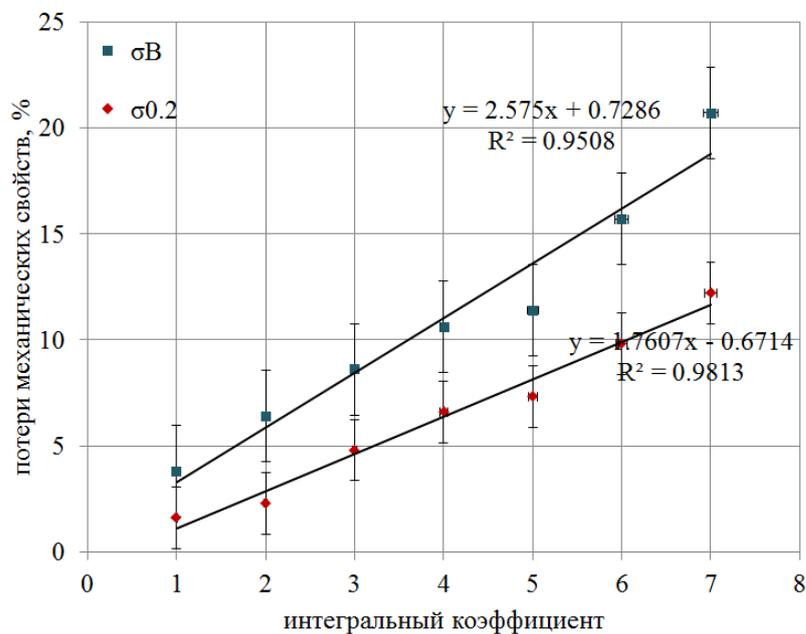


Рис. 4 – Соответствие индексов интегрального коррозионного коэффициента потерям механических свойств [7]

Для всех образцов, для которых были получены прогнозные значения снижения механических свойств (таблица 1) было проведено также экспериментальное определение их изменения механических свойств. На рис. 5 приведено сопоставление реальных значений снижения механических свойств и прогнозных диапазонов. Как видно из рисунка 5, отклонения реальных значений от прогнозных диапазонов составляют 11% для временного сопротивления при растяжении и 22% для предела текучести, что в абсолютном выражении составляет не более 2 и 5% соответственно.

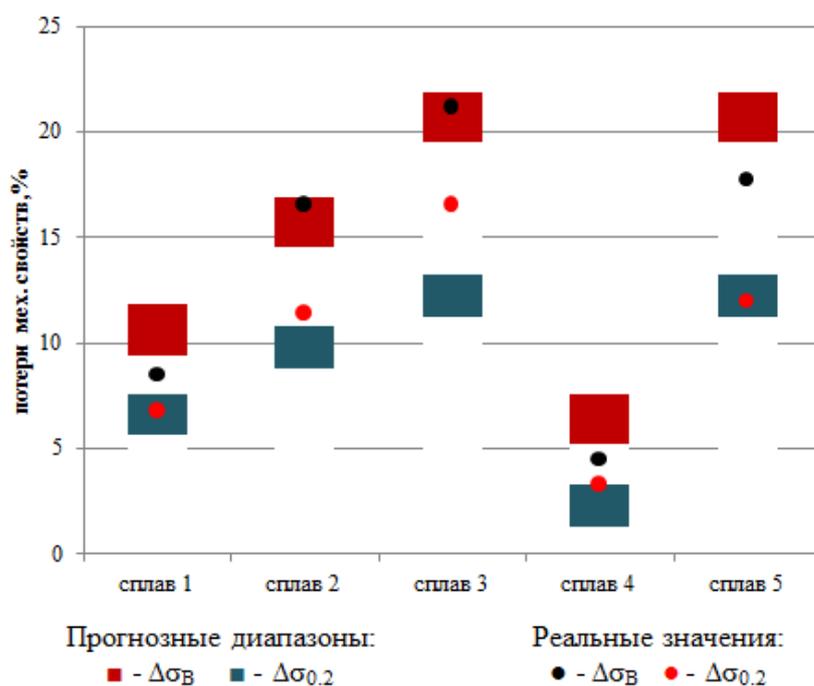


Рис. 5 – Реальные и прогнозные значения потерь механических свойств

Выводы:

1. Метод расчета интегрального коэффициента коррозионного разрушения может быть применен для прогнозирования снижения механических свойств алюминиевых сплавов на длительные сроки экспозиции на основе анализа кинетики развития коррозионных поражений.

2. Проведение комплексных исследований коррозионной стойкости материалов в условиях агрессивного воздействия внешней среды позволяет оценить поведение материалов в наиболее жестких условиях эксплуатации с точки зрения воздействия внешних факторов и может быть учтено в качестве рекомендаций по применению материала в изделиях общего, либо всеклиматического назначения.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий»

их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.

2. 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. С. 76–87.

3. Луценко А.Н., Курс М.Г., Лаптев А.Б. Обоснование сроков натуральных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья. Аналитический обзор// Вопросы материаловедения. 2016. № 3(87). С. 126–137.

4. ГОСТ 9.040-74 ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Расчетно-экспериментальный метод ускоренного определения коррозионных потерь в атмосферных условиях

5. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Ковтанюк В.В. Атмосферная коррозия цинка: картографирование скорости коррозии на европейской территории российской федерации//Коррозия: материалы, защита. 2012. № 9. С. 1–5.

6. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Сулоева М.Н., Ковтанюк В.В., Маркина Л. Атмосферная коррозия углеродистой стали: моделирование и картографирование территории российской федерации// Коррозия: материалы, защита. 2010. № 11. С. 1–10.

7. Курс М.Г., Антипов В.В., Луценко А.Н., Кутырев А.Е. Интегральный коэффициент коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов//Авиационные материалы и технологии. 2016. № 3. С. 24-32. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-24-32

8. Курс М.Г., Антипов В.В., Кутырев А.Е. Прогнозирование потерь прочностных свойств листовых деформируемых алюминиевых сплавов с применением интегрального коэффициента коррозионного разрушения// В сб.: Фундаментальные исследования и последние достижения в области

защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях. Сборник докладов III Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ». Москва, 2016. С.9.

9. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1// Вопросы материаловедения. 2016. № 1 (85). С. 116–126.

10. Курс М.Г. Атмосферная коррозионная стойкость перспективных Al-Li сплавов при проведении натурно-ускоренных испытаний в условиях умеренно теплого климата //Авиационные материалы и технологии. 2016. № 2. С.88–94.

УДК 666.6

**Синтез наноструктурированных керамических покрытий для защиты
стали от коррозии**

Марков М.А.¹, к.т.н.

Markov Michail Aleksandrovich, PhD in Engineering sciences

mpk3@crism.ru

¹НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

¹Central Research Institute of structural materials "Prometey" named by I.V. Gorynin of National Research Center "Kurchatov Institute", Russia

Аннотация:

Комплексом методов микродугового оксидирования и сверхзвукового гетерофазного переноса синтезированы и исследованы керамические наноструктурированные покрытия на металлической подложке. Данные покрытия характеризуются высокой твердостью, износостойкостью и являются экономичной альтернативой конструкционным алюмооксидным керамическим материалам для опор трения машин.

Ключевые слова:

микродуговое оксидирование, сверхзвуковой гетерофазный перенос, «холодное» газодинамическое напыление, керамическое покрытие, оксид алюминия, корунд, нанотехнологии, металлическое изделие, сталь, твердость, износостойкость.

Abstract:

Complex methods of microarc oxidation and supersonic transport heterophasic synthesized and investigated nanostructured ceramic coating on a metal substrate. These coatings are characterized by high hardness and wear resistance. Also, they are more cost effective than alumina ceramic structural materials for machine friction bearings.

Keywords:

microarc oxidation, supersonic hereterophasic synthesized, cold spray, ceramic coating, aluminium oxide, corundum, nanotechnology, steel, hardness, wear-resistance.

Введение

Предложен подход к созданию новых керамических покрытий на основе Al_2O_3 на стальных деталях, в соответствии с которым «холодным» газодинамическим напылением (ХГДН) сначала формируется алюминиевое покрытие заданной толщины, содержащее в своем составе керамические наночастицы Al_2O_3 . Затем полученное покрытие подвергается микродуговому окислению (МДО), в результате чего образуется износостойкое керамическое покрытие [1].

1 Объект и методика исследований

В качестве подложки использовали образцы, изготовленные из конструкционной углеродистой стали марки Ст45, имеющие размер $50 \times 20 \times 3$ мм.

Для проведения ХГДН были выбраны порошковые материалы:

1. Алюминиевый порошок марки АСД-1 ТУ 48-5-226-87 с добавлением порошка оксида алюминия (корунда) марки 25А зернистостью F360. Корунд является необходимой технологической добавкой, обеспечивающей

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

предотвращение засорения сопла. Состав исходной механической смеси порошков приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав исходного порошка для ХГДН

Марка порошка	Оксид алюминия	Алюминий
Содержание по массе, %	40	60
Средний размер зерна, мкм	40-120	20-60

2. Нанопорошок оксида алюминия (нанокорунд), полученный плазмохимическим синтезом, с размером частиц 80–100 нм,

Для получения композиционного порошка конгломератного типа порошковые смеси подвергались высокоскоростной механической обработке в вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 30 минут.

Для равномерной подачи порошка при ХГДН требуются порошки фракцией 20–100 мкм. Поэтому после обработки на истирателе проводится грануляция порошков с использованием водного 2% раствора поливинилового спирта (ПВС) [2].

Затем порошки сушили, измельчали и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции. Порошки, содержащие фракции с размером частиц от 20 до 60 мкм, в дальнейшем, использовали при ХГДН.

Холодное газодинамическое напыление осуществляли на установке «Димет-403». Процесс состоит в том, что частицы разгоняют до высокой скорости, благодаря сверхзвуковому потоку газа, вследствие чего они осаждаются из-за интенсивной пластической деформации при ударе в твердом состоянии и при температуре, значительно ниже температуры плавления распыляемого материала, при использовании установки Димет-403 температура частиц алюминия не превышает 60°C [3–6].

После нанесения покрытия методом ХГДН проводится МДО. При пропускании тока большой плотности через границу раздела металл-электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают

микроплазменные разряды с высокими локальными температурами. Результатом действия разрядов является формирование покрытия, представляющего собой керамику, которая образуется за счет окисления поверхности металла. Процесс МДО осуществляли на установке ИПТ-1000.

Установка для МДО состоит из источника питания и блока управления, ванны с системой крепления деталей и защитного ограждения. Источник питания позволяет подавать на ванну ток силой до 20 А при напряжении до 1000 В и изменять ток в ванне посредством включения дополнительных емкостей, что в каждом конкретном случае обеспечивает стабильное протекание МДО и создание керамического слоя.

МДО проводили в электролите на основе борной кислоты [7] следующего состава:

- борная кислота 20–30 г/л;
- гидроксид калия 3–7 г/л.

Измерения микротвердости покрытий проводили по методу Виккерса в соответствии с ГОСТ 9450-76 на микротвердомере ПМТ-3.

Дисперсность порошковых материалов измерена методом лазерного дифракционного анализа с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000.

Морфологию и элементный состав частиц порошков и покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе TESCAN Vega.

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия) с использованием Cu-K α излучения в гониометрии Брегга-Брентано. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база данных «PDF2» и программное обеспечение XRD Commander. Произведено сравнение положений и интенсивности пиков,

полученных экспериментальным путем со справочными данными. По набору межплоскостных расстояний идентифицировался качественный фазовый состав. Полуколичественный фазовый анализ производился безэталонным методом с использованием корундового числа.

Адгезионную прочность покрытий определяли методом штифтового отрыва на разрывной машине Instron 1000.

Испытания покрытий на износостойкость проводили в соответствии с ГОСТ 30480 на машине для испытаний на трение 2168 УМТ по схеме «стальное (марка Ст45) кольцо с покрытием – стальное (марка Ст45) кольцо». Давление прижима составляло 110 кПа, движение образца с покрытием относительно контртела – 0,306 м/с, пробег – 1,1 км.

Испытания на коррозионную стойкость проводили по ГОСТ 9.308-85.

2 Алюминиевое покрытие на стальной основе, армированное наночастицами корунда

При напылении ХГДН частицы алюминия размером менее 5 мкм уносятся с поверхности, так как имеют малую массу и не обладают достаточной кинетической энергией для закрепления на стальной подложке. При использовании порошка фракцией более 60 мкм формируемое покрытие не обладает высокой адгезионной и когезионной прочностью. Частицы корунда в составе порошка алюминия при попадании на напыляемую стальную поверхность отлетают от нее, очищая ее при этом от загрязнений, и далее таким же образом устраняют оксидный слой только что сформированного покрытия, тем самым значительно повышая его когезию. Часть крупнозернистого корунда «сцепляется» с покрытием, повышая его прочностные характеристики.

В работе порошок алюминия армировали наноразмерными частицами корунда. На рисунке 2 изображена частица полученного композиционного порошка.

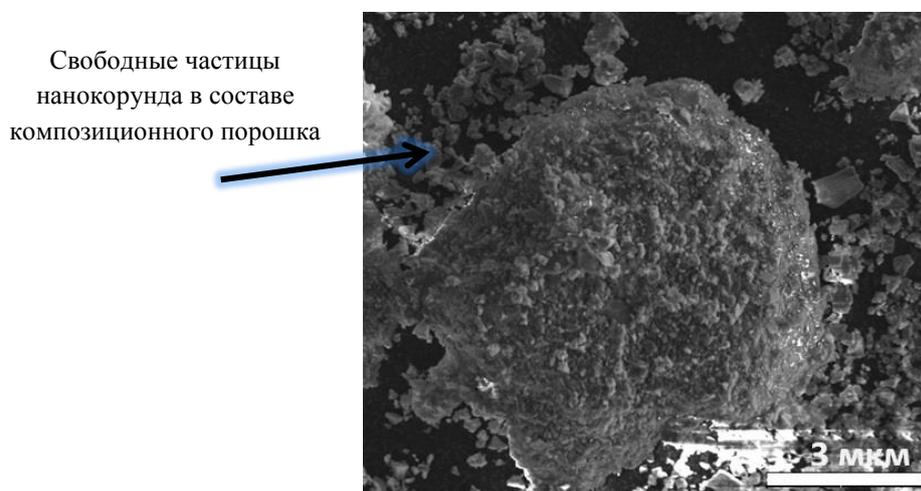


Рис. 2 – Частица алюминия, армированная нанокорундом

На рисунках 3, 4 показаны графики изменения твёрдости и износостойкости покрытий после нанесения методом ХГДН армированного композиционного порошка с различным процентным содержанием нанокорунда.

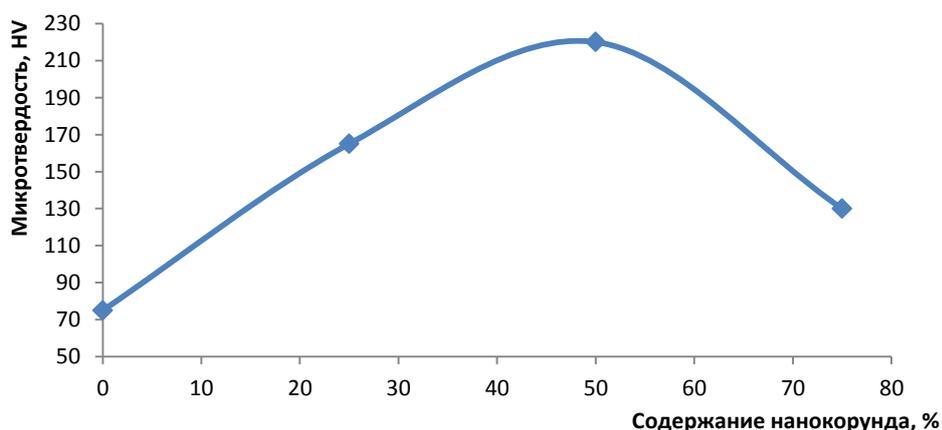


Рис. 3 – Изменение микротвёрдости армированного ХГДН-покрытия с различным содержанием нанокорунда

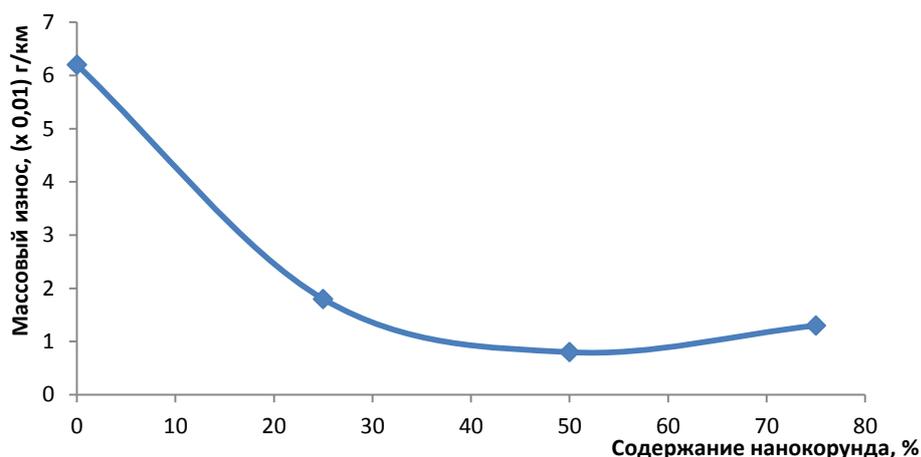


Рис. 4 – Изменение износостойкости армированного ХГДН-покрытия с различным содержанием нанокорунда

Из рисунков 3, 4 видно, что при армировании исходной порошковой смеси наноразмерным корундом происходит существенное улучшение функциональных свойств покрытия. Наилучшие показатели износостойкости и твердости демонстрируют покрытия, армированные на 50 % по массе. При добавлении большего количества наночастиц (75%) не обнаружено достаточной пластической деформации, которая происходит за счёт «сплющивания» алюминия, входящего в порошковую смесь алюминия с крупнозернистым корундом, для формирования беспористого покрытия и хорошего сцепления материала, поэтому его функциональные свойства падают по сравнению с 50 %-ным добавлением.

В процессе напыления «свободные» частицы наноразмерного корунда снижают пористость покрытия с 5% до 3% от общего объёма. На рисунке 5 показана схема упаковки частиц алюминия в поперечном сечении после ХГДН смеси порошков с армированием наноразмерным корундом и без армирования.

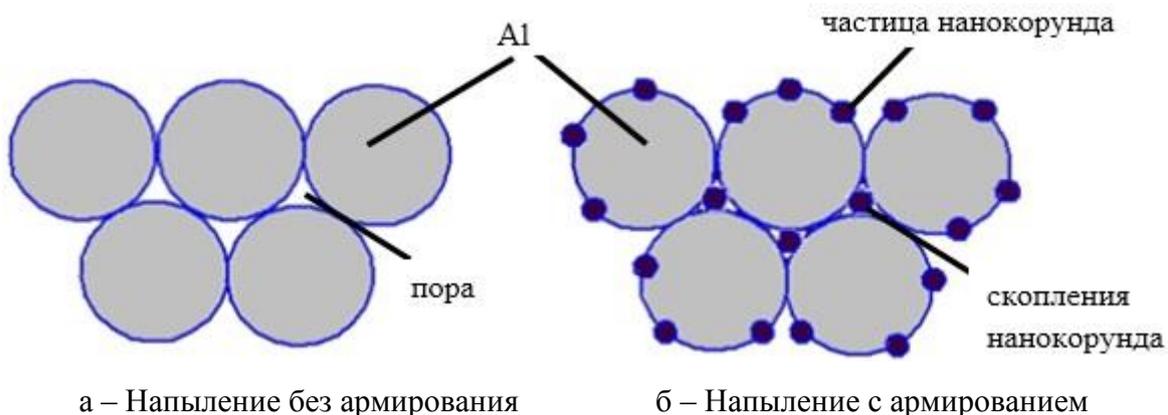


Рис. 5 – Схема заполнения пор нанокорундом

На рисунке 6 представлена микроструктура поверхности покрытия из композиционного порошка, армированного нанокорундом на 50% по массе.

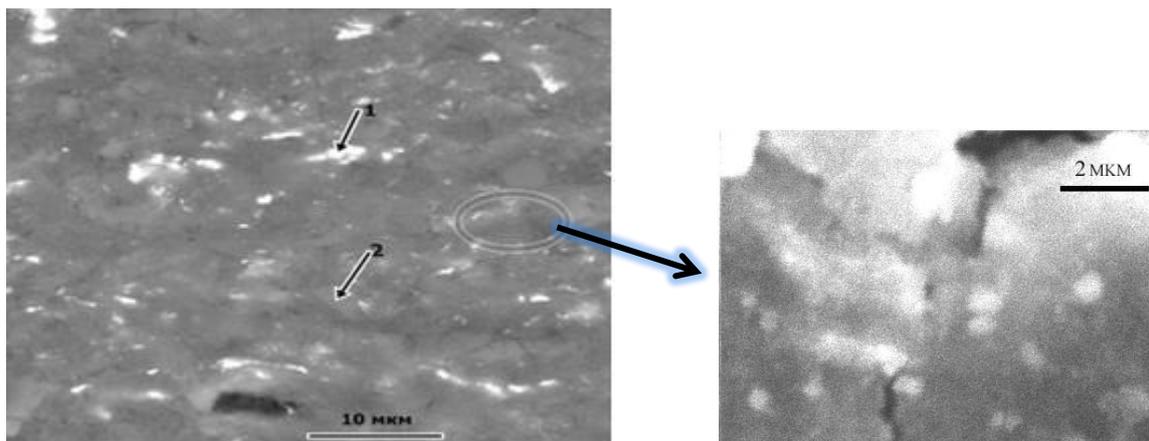


Рис. 6 – Микроструктура поверхности покрытия из композиционного порошка, армированного нанокорундом

Белые вкрапления (точка 1) являются скоплениями наноразмерного корунда, монотонные серые участки (точка 2) – твёрдый микроразмерный оксид алюминия, закрепившийся из порошковой смеси порошка алюминия и корунда. Всё остальное является композиционным покрытием из матрицы алюминия с нанокорундом.

3 Микродуговое оксидирование

Для обеспечения высокой износостойкости необходимо, чтобы в полученном керамическом слое отсутствовали микротрещины. На рисунке 7 показано изменение морфологии МДО-покрытия при различной плотности тока (i) и постоянном времени обработки. Повышение плотности тока приводит к увеличению мощности единичного микродугового разряда, что в свою очередь вызывает образование микротрещин. По-видимому, это обусловлено более интенсивным прогревом приграничного слоя алюминия и его расширением. Исходя из этих результатов для проведения МДО-обработки функционально-градиентного покрытия была выбрана оптимальная плотность тока 5 А/дм^2 .

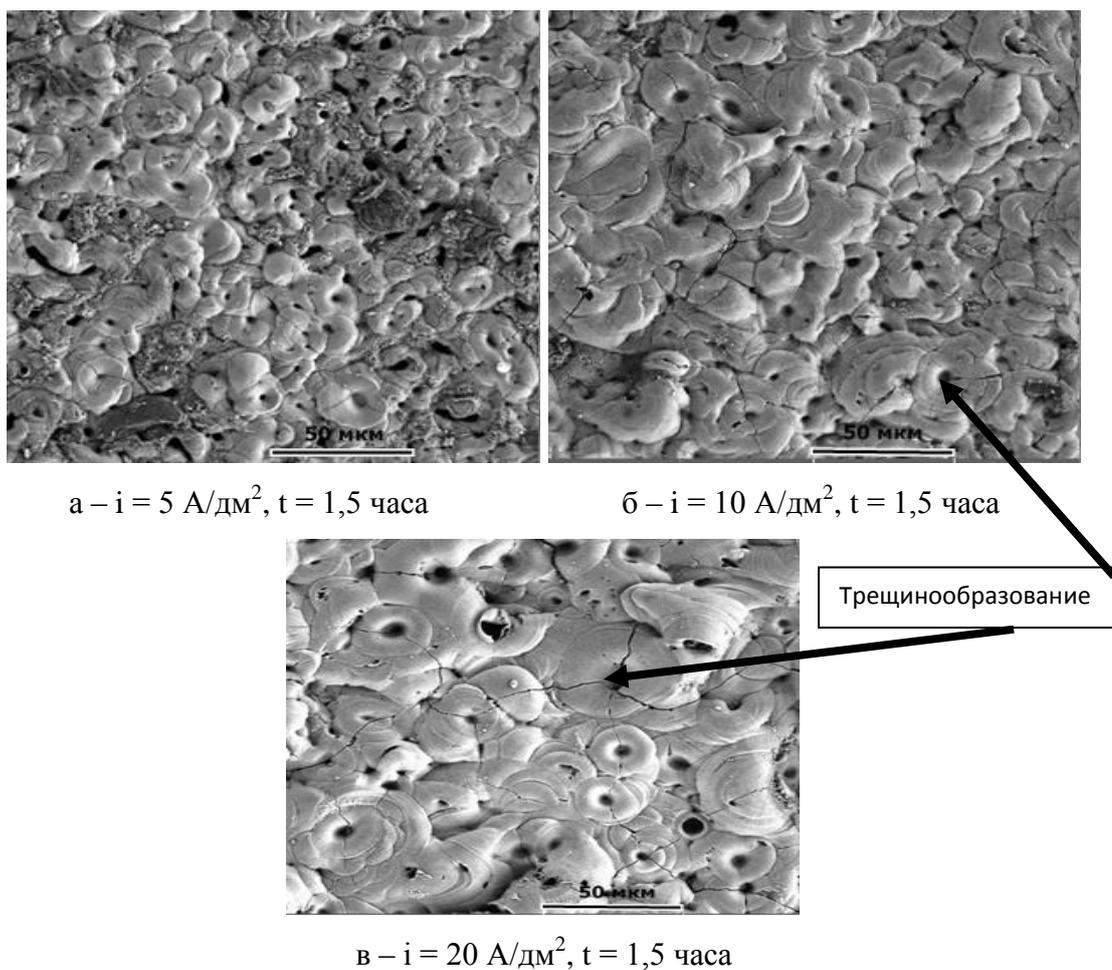


Рис. 7 – Поверхность МДО-покрытий, $\times 1000$

На рисунке 8 показана зависимость образования фаз Al_2O_3 от продолжительности МДО-процесса на полученных образцах с ХГДН-покрытием. Данная зависимость прослеживается при МДО чистого алюминия.

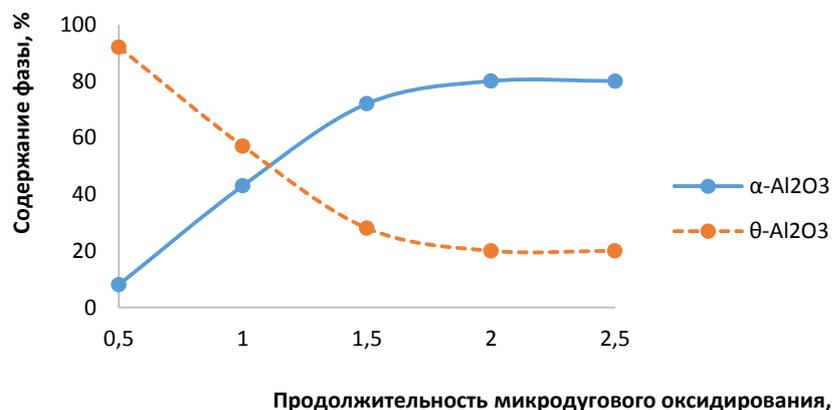


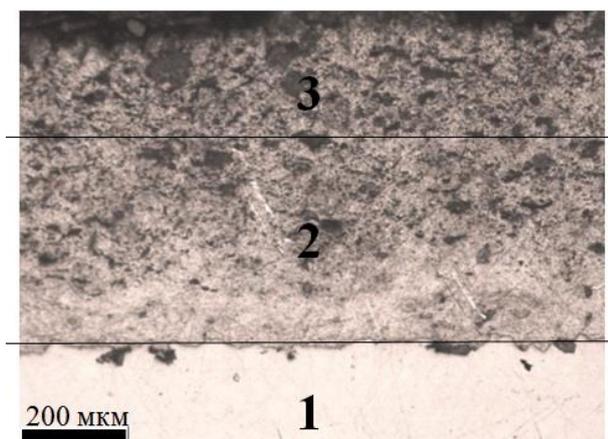
Рис. 8 – Образование фаз Al_2O_3 от продолжительности МДО-процесса

Продолжительность МДО процесса в данной работе составила 2,5 часа, за это время в покрытии образовалось порядка 80 % износостойкой фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При увеличении времени процесса до 3 часов прироста концентрации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не наблюдалось.

Покрyтия, полученные комбинацией ХГДН с МДО, можно условно разделить на несколько слоев:

- основной слой, обладающий высокой твердостью, плотностью и износостойкостью;
- слой ХГДН, упрочненный наноразмерным корундом;
- металлическая основа.

На рисунке 9 представлен общий вид комбинированного покрытия в поперечном сечении.



1 – стальная подложка; 2 – переходное ХГДН-МДО покрытие; 3 – МДО покрытие

Рис. 9 – Общий вид комбинированного покрытия

В таблице 2 приведены основные характеристики синтезированного износостойкого покрытия:

Таблица 2

Характеристики покрытия

Общая толщина покрытия, мкм	80
Толщина МДО-покрытия, мкм	50
Микротвердость МДО-слоя, ГПа	20
Адгезионная прочность к подложке, МПа	60
Открытая пористость, %	3
Скорость коррозии, мм/год	0,007

Результаты трибологических испытаний показывают износ контртела, что является следствием высокой твердости и износостойкости керамического покрытия.

Литература

1. Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования/ М.А. Марков, А.В.

Красиков, Д.А. Геращенко, А.М. Макаров, А.Д. Быкова// Огнеупоры и техническая керамика. – 2016. - № 10 (2016). – С. 30–36.

2. Головнин, В. А. Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов [Текст] / В. А. Головнин, И. Каплунов [и др.]. - Москва : Техносфера, 2013. - 272 с.

3. Алхимов А. П., Клинков С. В., Косарев В. Ф., Фомин В. М. Холодное газодинамическое напыление. Новосибирск: Физматлит, 2010. 536 с.

4. Аввакумов М. Е., Руфицкий М. В. Надежность и качество покрытия при использовании метода «холодного» газодинамического напыления //Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». 2013. Т. 2.

5. Алхимов А.П., Косарев В.Ф., Папырин А.Н. Метод «холодного» газодинамического напыления. // ДАН СССР, т.315,1990. - С. 1062-1065.

6. Геращенко Д. А., Васильев А. Ф., Фармаковский Б. В., Машек А. Ч. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий // Вопросы материаловедения. – 2014. – №1(77) . – С. 87–97.

7. Исследование образования керамических покрытий микродуговым окислением в боратном электролите / А.В. Красиков, М.А. Марков, А.Д. Быкова // Известия СПбГТИ. – 2016 №36 (62). – С. 41–44.

УДК 629.7.017; 620.193; 620.194

**Разработка расчетно-экспериментальной методики оценки
коррозионного ресурса**

Черкашнева Н.Н.¹; Мерзляков К.С.¹

Natalia N. Cherkashneva, Konstantin S. Merzliakov

cherkashneva-nn@avid.ru , cs_merzlyakov@list.ru

¹АО «ОДК-Авиадвигатель»

Аннотация:

В работе представлены некоторые аспекты, связанные с разработкой расчетно-экспериментальной методики прогнозирования коррозионного ресурса деталей авиационных двигателей и газотурбинных установок.

Ключевые слова:

коррозия, ресурс, методика, математическая модель, эксперимент.

Abstract:

Certain aspects of corrosive recourse prognostication rated-experimental method developing of aviation engines and gas-turbine units details are shown in the paper.

Keywords:

corrosion, resource, method, mathematical model, experiment.

При эксплуатации авиационных двигателей и газотурбинных установок на лопатках и дисках могут возникать разрушающие поражения, вызванные, в частности, высокотемпературной сульфидно-оксидной коррозией. Такие

повреждения можно наблюдать при температурах от 600 до 750°C в местах, не имеющих защитного покрытия, в частности, в местах контакта хвостовика лопатки с диском, а также на самом диске. Возникающая коррозия в значительной степени влияет на прочностные свойства материалов, уменьшая тем самым продолжительность их работы. Исходя из этого, вопросы ресурса деталей современных авиационных турбин и газотурбинных установок в значительной мере должны определяться интенсивностью процессов коррозии в условиях их эксплуатации.

Однако несмотря на имеющееся в литературе большое число данных по сульфидно-оксидной коррозии проблемы, связанные с учетом коррозионных повреждений при оценке времени работы деталей, в частности, вопросы расчетно-экспериментальной методики, освещены мало. В связи с этим, исследования, касающиеся разработки коррозионного ресурса деталей авиационных двигателей и газотурбинных установок, являются чрезвычайно актуальными.

Схему подхода разработки расчетно-экспериментальной методики оценки коррозионного ресурса можно свести к следующему:

1. Выбор универсального критерия (критериев), который будет выступать в качестве определяющего при построении математической модели.

2. Выбор либо построение математической модели, достаточно хорошо описывающей физический процесс, происходящий в рассматриваемой системе и включающий в себя определяющий ресурс критерий.

3. Проведение краткосрочных экспериментальных исследований для установления зависимостей между определяющим критерием, коррозией и другими параметрами процесса. При этом разрабатывается такая методика исследования, чтобы полученные зависимости могли быть адекватно перенесены на реальные объекты.

4. Адаптация полученных экспериментальных зависимостей к выбранной математической модели. На этом этапе возможен учет дополнительных параметров исследуемых процессов либо их идентификация.

5. Долгосрочное прогнозирование ресурса детали на основе выбранного по п. 1 определяющего критерия, математической модели, выбранной по п. 2, и полученных по п. 3 экспериментальных параметров.

Определяющий критерий является основой для разработки всей методики в целом, поэтому его выбор должен быть четко обоснован. Так параметром может служить, например, состояние поверхности, в частности, количество того или иного химического элемента, входящего в состав материала детали, поскольку между механическим воздействием на поверхность и концентрационными неоднородностями в поверхностном слое имеют зависимость [1]. Однако подобный критерий невозможно определить как унифицированный из-за большого количества применяемых в двигателестроении материалов. Очевидным выбором в данном случае будет использование такого параметра как усталость (многоцикловая, малоцикловая и термическая), поскольку методики его определения стандартизованы, что также облегчает поиск математической модели для описания физического процесса, поскольку такие модели уже построены (в качестве аналога можно привести в пример алгоритм сжатия Любачевского-Стилинжира).

При закладывании коррозионного ресурса деталей авиационных турбин и ГТУ не менее важно уделять внимание методике получения коррозионных повреждений, если говорить о проведении экспериментальных исследований с целью установления зависимостей между определяющим критерием и коррозией. В связи с этим возникает ряд вопросов, связанных в первую очередь с получением нормированных коррозионных повреждений, в

основе которых лежит определенный критерий, и корреляцией между полученными модельными и реальными повреждениями. Критерий коррозионной повреждаемости должен включать временной параметр, позволяющий проводить ускоренные испытания. [2]

Нанесение модельных коррозионных повреждений на образцы можно классифицировать на три способа:

1. посредством обдувки образца продуктами сгорания топлива или газа (стендовые испытания);
2. электрохимический;
3. погружением образцов в солевые расплавы или нанесение солевой корки с последующим температурной обработкой в печах;

Установки для проведения стендовых коррозионных испытаний обычно состоят из горелок для сжигания газообразного или жидкого топлива, системы подачи топлива и воздуха, камеры сгорания и системы крепления образцов. Для имитации условий эксплуатации в различных климатических зонах, например, приморской, в рабочий объем установки вводят морскую воду впрыскиванием в камеру сгорания; для создания благоприятных условий для возникновения и развития коррозионных поражений в топливо вводят примеси, как правило, серу и ванадий.

Однозначным преимуществом такого типа испытаний можно считать наиболее близкое приближение к условиям эксплуатации авиадвигателей и газотурбинных установок. Однако, как правило, условия проведения стендовых испытаний немного жестче реальных условий эксплуатации, что приводит к потребности дополнительной оценки долговечности сплава конкретного состава в конкретных коррозионных условиях при экстраполяции результатов таких испытаний на рабочие условия эксплуатации материалов.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Недостатками такого способа испытаний является отсутствие единых стандартов, позволяющих сопоставлять результаты испытаний, сделанные на различных испытательных стендах, то есть невозможность получения нормированных коррозионных повреждений.

Электрохимический способ нанесения модельных коррозионных повреждений и способ испытания в печах базируются на взаимодействии образцов со смесями коррозионноактивных солей.

При этом испытания в печах предполагают нанесение реагента на поверхность испытательных образцов и их выдержку при заданной температуре. Нанесение составов выполняется по-разному: с использованием воздушного напыления, нанесения пасты, при необходимости введения частиц золы, прокачкой над поверхностью испытуемых образцов смесей газов, содержащих, например, SO_2 . При этом использование солей в качестве коррозионных агентов дает возможность значительно сократить время испытаний [3] и расширить температурный интервал их применимости (от 600 до 900°C), по сравнению со стендовым способом. Некоторые наиболее часто применяемые составы расплавов и солевых корок представлены в табл. 1.

Таблица 1

Композиции солевых смесей, используемых для исследования нанесения коррозионных повреждений

№	Состав, % мас.	Источник
1	75% Na_2SO_4 + 25% NaCl	[4]
2	30% Na_2SO_4 + 10% NaVO_3 + NaCl	[5]
3	29,25% SiO_2 , 29,25 Al_2O_3 , 29,25% Fe_2O_3 , 5,625% Na_2SO_4 , 5,625% K_2SO_4 , 1% NaCl	[6]

Электрохимический способ предполагает воздействие той же среды, что и при испытаниях в печах, однако экспериментальная установка дополняется электролитом из расплава соли, эталонным и рабочим электродами, представляя собой в общем электрохимическую ячейку.

Преимуществом использования этих способов в отличие от первого является четкое определение вышеупомянутого критерия коррозионной повреждаемости. Наиболее часто применяемый – потеря массы образцов [7], который, однако, достаточно сложно нормировать, поскольку он зависит от множества факторов, возникающих при нанесении реагентов. В то время, как в качестве коррозионного критерия при электрохимическом нанесении повреждений можно использовать величину поверхностной плотности электрического заряда [8], значение которого устанавливается и поддерживается аппаратно не зависимо от каких-либо дополнительных факторов. Это позволяет получить нормированные воспроизводимые коррозионные поражения и на их основе построить объективную математическую модель.

Выводы и рекомендации

1. В основе расчетно-экспериментальной методики оценки коррозионного ресурса лежат ускоренные испытания, позволяющие получать нормированные воспроизводимые коррозионные повреждения.

2. Применимость разработанной модели не должна быть ограничена условиями проведения модельных испытаний.

3. Результатом расчетно-экспериментальной методики может послужить диаграмма или график зависимости, позволяющий посредством нескольких простейших операций получить прогноз ресурса работы детали в тех или иных коррозионных условиях. В качестве примера можно представить диаграмму Веллера с добавленной осью координат, учитывающей критерий коррозии.

Литература

1. Травин О. В., Травина Н.Т. *Материаловедение. Учебник для вузов.* М.: Металлургия, 1989. 348 с.

2. А.В. Гриневич, А.Н. Луценко, С.А. Каримова Вопросы материаловедения, №1, 2013.
3. Способ испытания на сульфидную коррозию жаропрочных порошковых никелевых сплавов, ОАО «ВИЛС», Россия, пат. № 2012157997 от 28.12.2012, опубл. 20.05.2014.
4. X. Yang, S. Li, H. Qi, Effect of high-temperature hot corrosion on the low cycle fatigue behavior of a directionally solidified nickel-base superalloy, *International Journal of Fatigue*. 70 (2015), pp. 106-113.
5. A. Homaeian, M. Alizadeh, Interaction of hot corrosion and creep in Alloy 617, *Engineering Failure Analysis*. 66 (2016), pp. 373-384.
6. N.N. Aung, X. Liu, Effect of temperature on coal ash hot corrosion resistance of Inconel 740 superalloy, *Corrosion Science*. 82 (2014), pp. 227-238.
7. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок: пер. с англ.: в 2 кн. / под ред. Ч.Т. Симса. М.: Металлургия, 1995.
8. Кренинг В.О. Коррозия металлов. М.-Л.: ОНТИ НКТП СССР. Главная редакция литературы по вопросам цветной металлургии, 1936.

УДК 621.78

Исследование влияния термообработки на ФМХ и структуру деталей, изготовленных методом СЛС

Минькова А.А.¹; Бояршинов М.В.¹

¹АО «ОДК-Авиадвигатель», ФГБОУ «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь

Аннотация:

Исследовано влияние режимов термообработки (ТО) на свойства образцов из нержавеющей стали EOS StainlessSteel PH1 полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС)

Проведены испытания механических свойств, металлографический и фрактографический анализ образцов нержавеющей стали. Определены оптимальные направление выращивания и режим ТО.

Ключевые слова:

термообработка, нержавеющие стали, селективное лазерное сплавление, прочность, вязкость, направление выращивания.

Abstract:

The effect of heat treatment on the properties was investigate of EOS StainlessSteel PH1 samples obtained by selective laser melting. Mechanical properties, metallographic and fractographic analysis of StainlessSteel samples were carried out. The optimal direction for selective laser melting and heat treatment was determined.

Keywords:

heat treatment, StainlessSteel, SLM, strength, toughness, sintering direction.

Введение

Получение изделий с помощью аддитивных технологий признано приоритетным направлением в развитии материалов и технологий в нашей стране. Сейчас широко и активно ведутся работы как по разработке отечественных порошков, так и по созданию технологических циклов для обеспечения получения готовых изделий сложной формы методами аддитивных технологий с высоким комплексом механических свойств.

При таком подходе необходимо учитывать каждый аспект производства, проводить исследования влияния отдельных его элементов на свойства и структуру получаемых изделий [1].

Для получения деталей особо сложной формы наиболее перспективной считается технология SLM (селективное лазерное сплавление, далее – СЛС) [2].

В процессе СЛС происходит расплавление и последующее быстрое затвердевание, что сопровождается образованием внутренних напряжений. Внутренние напряжения являются нежелательными, поскольку уменьшают максимальную нагрузку, которую может выдержать деталь.

Термическая обработка применяется для изменения структурно-фазового состава материала, снятия напряжений что позволяет влиять на механические свойства [3].

Материалы и методы

Исследована нержавеющая сталь EOS StainlessSteel PH1, применяемая для изготовления деталей газотурбинных двигателей (ГТД) и стационарных газотурбинных установок (ГТУ).

EOS StainlessSteel PH1 – нержавеющая сталь, химический состав соответствует 15-5 PH, DIN 1.4540 и UNS S15500. Из аналогичного материала производят детали с высокой коррозионной стойкостью. Сталь

содержит не менее 12% хрома, который способствует образованию на поверхности окисной пленки, предохраняющей сталь от окисления. Химический состав стали EOS StainlessSteel PH1 представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав EOS StainlessSteel PH1

Элемент	Содержание, %
Fe	75
Cr	14.48
Ni	4.5
Cu	3.5
Mn	≤1
Si	≤1
Nb+Ta	0.3
C	≤0.07
P	≤0.04
S	≤0.03

Образцы для исследований были получены из порошковой композиции EOS StainlessSteel PH1 методом СЛС. Процесс СЛС осуществлялся в атмосфере азота.

Для заготовок, полученных методом СЛС проводили термическую обработку (ТО) по режимам:

1. выдержка при 1050°C в течение 1,5 ч, охлаждение на воздухе, последующее старение при 480°C, 1 ч, охлаждение на воздухе;
2. выдержка при 1050°C в течение 1,5 ч, охлаждение на воздухе, последующее старение при 525°C, 4 ч, охлаждение на воздухе;
3. старение при 480°C, 1 ч, охлаждение на воздухе;
4. старение 525°C, 4 ч, охлаждение на воздухе.

После термообработки были проведены статические испытания кратковременной прочности по ГОСТ 1497, определение твердости по ГОСТ 9013 и ударной вязкости по ГОСТ 9454. Механические свойства

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

термообработанных образцов, полученных методом СЛС приведены в таблице 2 (за базу взят второй режим термообработки).

Контроль микроструктуры производился на одном образце из каждой партии. Оценка микроструктуры произведена на микрошлифах, изготовленных в поперечном сечении образцов относительно ориентации выращивания. Объемная доля пор определялась с использованием программы ThixometPro в ячейке размером 1 мм площади шлифа при 100х. Результаты оценки плотности материала приведены в таблице 4.

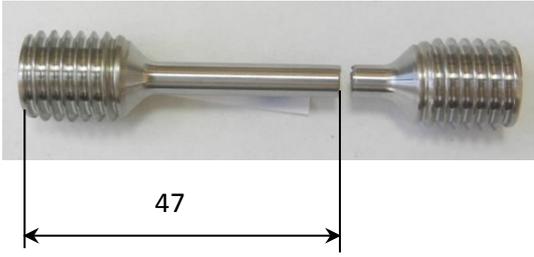
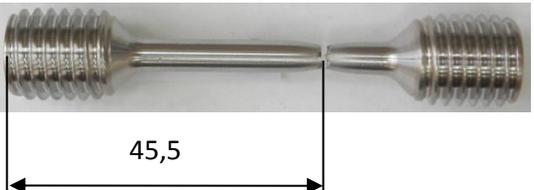
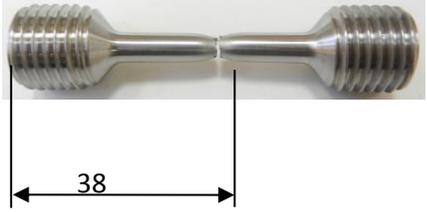
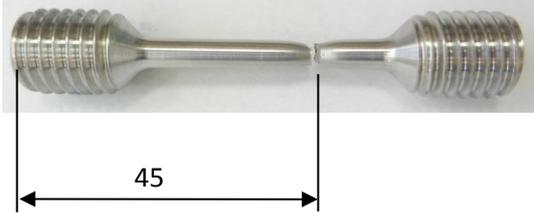
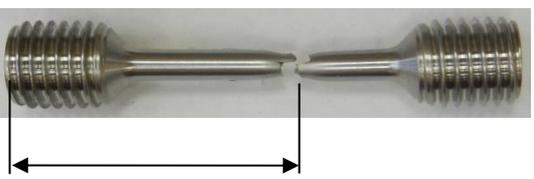
Результаты

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний

Режим ТО, направление выращивания	Модуль упругости, МПа	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение (по меткам)	Относительное сужение, %	KCU	HRC
Отжиг, 1050°C, 1,5 ч, Отпуск, 480°C, 1 ч, вертикально	102%	113%	110%	77%	51%	61%	113%
Отпуск, 480°C, 1 ч, вертикально	89%	125%	106%	144%	99%	172%	117%
Отпуск, 480°C, 1 ч, горизонтально	98%	127%	122%	154%	101%	138%	117%
Отжиг, 1050°C, 1,5 ч, Отпуск, 525°C, 4 ч, вертикально	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Отпуск, 525°C, 4 ч, вертикально	91%	119%	109%	149%	114%	240%	113%
Отпуск, 525°C, 4 ч, горизонтально	97%	123%	122%	138%	101%	171%	115%

Вид изломов образцов после испытаний при $T=20^{\circ}\text{C}$

Номер образца	Общий вид излома	
Режим 1 (верт.)		
		
Режим 2 (верт.)		
		
Режим 3 (верт.)		
		
Режим 4 (гор.)		
		
Режим 3 (гор.)		
		

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

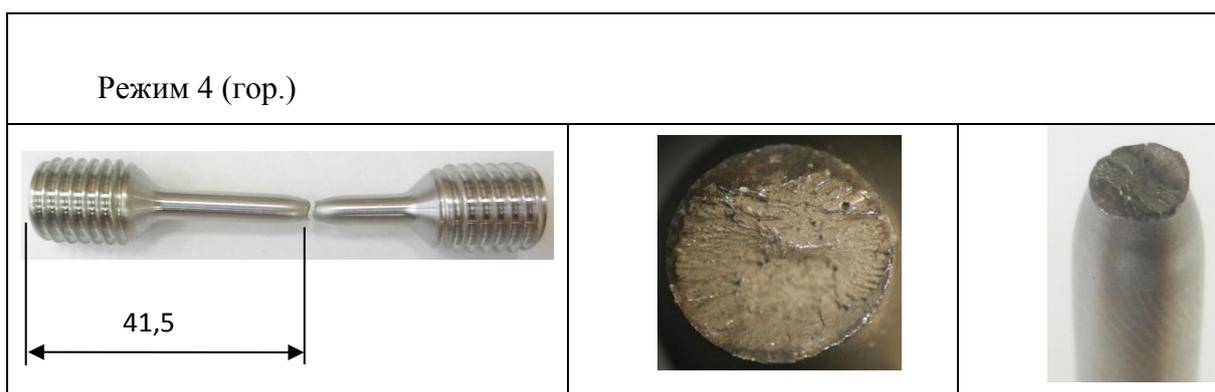


Таблица 4

Результаты оценки плотности и микроструктуры материала образцов

№ режима	Максимальный размер пор, мкм	Объемная доля пор, %	Микроструктура
Режим 1, верт.	60,4	0,17	
Режим 2, верт.	35,7	0,11	
Режим 3, верт.	48,2	0,17	

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Режим 4, верт.	35,5	0,11	
Режим 3, гор.	37,8	0,17	
Режим 4, гор.	26	0,07	

Обсуждение и заключения

Физико-механические характеристики:

Отпуск при 480°C обеспечивает максимальный уровень свойств в горизонтальном направлении. Увеличение температуры и времени выдержки до 525°C 4 часа приводит к увеличению свойств образцов изготовленных в вертикальном направлении.

Проведенный высокотемпературный отжиг 1050°C приводит к увеличению упругих свойств, но не влияет на предел прочности, ударную вязкость.

Разброс значений характеристик пластичности партий образцов, обработанных по режиму 1 и 2, связан с недостаточной выдержкой при упрочняющей ТО (480°C, 1 ч.).

Фрактография изломов:

Поверхность изломов не окислена, светло-серого цвета. Изломы статического характера. В плоскости изломов образцов дефектов типа пористости, несплавлений, посторонних неметаллических включений не имеется.

Образцы, термообработанные по режимам 3 и 4 (отпуск без высокотемпературного отжига), имели вязкий излом. На вязкий характер указывают ручейки на поверхности излома и высокое значение относительного удлинения.

Низкие значения ударной вязкости для образцов, термообработанных по режимам один и два, указывают на хрупкий характер излома.

Микроструктура

Микроструктура образцов – мартенсит. У образцов с предварительным отжигом при 1050°C размер зерна в два-три раза превосходит размер зерна образцов с отпуском и без закалки.

Выводы

Методом селективного лазерного сплавления из сплава EOS StainlessSteel PH1 были получены и исследованы образцы.

Выявлено, что направление выращивания играет значительную роль для механических свойств образцов, а именно: вне зависимости от режима термической обработки, горизонтально выращенные образцы имели более высокие свойства. Наиболее лучшие свойства наблюдались у образцов, прошедших только отпуск при 480°C, 1 час.

На основании полученных исследований установлено, что проведение высокотемпературного отжига способствует уменьшению прочностных

свойств (предела прочности, предела текучести). Отсутствие отжига сказывается на увеличении пластичности: значение относительного удлинения выше.

При анализе изломов не выявлено наличие непрерывных трещин, крупных пор, неметаллических включений, а также металлургических дефектов. Наибольший размер пор при анализе установлен на образцах с предварительным отжигом и отпуском при 480°C. Наименьший размер пор соответствует образцам с высокой температурой отпуска и продолжительной выдержкой. При исследовании изломов образцов на разрыв установлено, что у образцов без высокотемпературного отжига наблюдается ручейстый излом, что говорит о вязком характере излома. Этим образцам соответствуют наибольшее значение предела текучести и относительного удлинения.

Литература:

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Что такое инновации. // Наука и жизнь. – 2011. – № 11. – С. 16-21
3. Материаловедение. Версия 1.0 [Электронный ресурс] : электрон. учеб. пособие / В. С. Биронт, Т. А. Орелкина, Т. Н. Дроздова и др. – Электрон. дан.(9 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2008.

УДК: 546.287

Исследование твердофазных реакций керамообразующих прекурсоров методами термического анализа

The investigation of solid state reactions of preceramic precursors by thermal analysis methods

Хасков М.А.¹; Синяков С.Д.¹; Шестаков А.М.¹

Khaskov M.A., Sinyakov S.D., Shestakov A.M.

khaskovma@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,*

Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

¹*Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

Аннотация:

В работе методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии изучены реакции отверждения керамообразующих систем на основе поликарбосилана, олигосилазана и Роливсана®. Для кинетических расчётов использовали приближение пропорциональности теплового потока, скорости изменения массы и степени отверждения. Рассчитанные кинетические параметры реакций отверждения композиции позволяют оптимизировать температурно-временной режим процесса равномерного отверждения.

Ключевые слова:

сверхвысокотемпературные керамоматричные композиционные материалы, поликарбосилан, олигосилазан, Роливсан, кинетика реакции отверждения

Abstract:

The solid state reactions of preceramic systems based on polycarbosilane, oligosilazane and Rolivsan® were investigated by thermogravimetry, differential scanning calorimetry and IR-spectroscopy. The approximation of proportionality of heat flow, mass changes and conversion degree were used for kinetic calculations. The kinetic parameters calculated allow optimizing the time-temperature schedule to obtain steady curing.

Keywords:

ultra-high-temperature ceramic matrix composites, polycarbosilane, oligosilazane, Rolivsan, kinetics of curing reaction.

Введение

В настоящее время роль керамоматричных композиционных материалов (ККМ) в современном материаловедении и технологии достаточно сложно переоценить [1]. В частности, ККМ с высокотемпературной матрицей являются наиболее перспективными материалами для использования в теплонагруженных конструкциях перспективных летательных аппаратов, где изделия должны обладать длительным ресурсом работы в условиях воздействия высоких температур, окислительной среды, продуктов сгорания топлива, переменных механических и тепловых нагрузок [2]. Например, при сгорании топлива в жидкостном ракетном двигателе температура пламени в случае использования этанола и жидкого кислорода может достигать 3500°C [3].

При формировании ККМ с армирующим наполнителем из углеродного волокна (УВ), УВ должно быть предварительно покрыто равномерным бездефектным, так называемым, интерфазным покрытием, задачей которого, помимо придания волокну защитных свойств, является создание компромисса между слишком высокой и слишком низкой адгезией матрицы с волокном [4].

Поликарбосиланы (ПКС) привлекают на протяжении последних 40 лет повышенный интерес как прекурсоры для высокотемпературной керамики [1], обладающей уникальной комбинацией физико-химических свойств и позволяющие существенно улучшить эксплуатационные характеристики конечных изделий [5], что может быть использовано и для формирования интерфазного покрытия. Стоит отметить, что чистый поликарбосилан при отверждении в инертной атмосфере склонен к образованию летучих циклических соединений, что существенно понижает выход керамического остатка. Ранее было показано, что добавление в ПКС при отверждении соединений с неопределёнными углерод-углеродными связями [6, 7] позволяет повысить выход керамического остатка на 20–30% по сравнению с чистым поликарбосиланом. В этой связи разработка составов интерфазного покрытия на основе ПКС с добавлением двойных С-С связей для увеличения выхода керамического продукта является важной и актуальной задачей. Одними из перспективных претендентов для применения в разработке керамических матриц на основе ПКС являются винилолигосилазаны и производные метакрилатов (Роливсаны), содержащих двойные С-С связи [4].

В работе проведены термодинамические исследования твёрдофазных реакций керамообразующих полимеров на основе композиций из поликарбосилана, олигосилазана и Роливсана, которые могут быть использованы для формирования интерфазного покрытия для ККМ.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали поликарбосилан ПКС-М производства ФГУП «ГНИИХТЭОС», содержащий 49.78 масс.% Si, 0.70 масс.% водорода за счёт Si-H групп (увеличение массы ПКС-М при нагревании на воздухе до 200°C составляло 14.56%), Роливсан марки МВ-1-низковязкая (2.0 ± 0.5 Па·с) моно-олигокомпозиция не содержащая растворителей и состоящая из трёх мономерных ароматических сложных эфиров (М1, М2, М3) и ненасыщенный димер Д2-2 с метакрилатными конечными группами, образуемыми монометакрилатом М2 ($n_{D20}=1.588$, плотность 1.09 г/см³, содержание (масс. %): С - 79.1, Н - 6.56, О - 14.34) и олиговинилсилазан ПОЛИСИЛ-04М (прозрачная жёлтая жидкость, содержащая 81 масс.% нелетучих компонентов, 37.5 масс. % Si, и 20.0 масс. % N).

Были приготовлены композиции на основе ПКС-М, ПОЛИСИЛ-04М и Роливсан МВ-1 с массовым соотношением компонентов 2/0/1 (состав ПКСР-21) и 2/1/0 (состав ПКСЗ-21), соответственно.

Образцы керамообразующих композиций готовили путем растворения исходных компонентов в толуоле (гексане для составов содержащих ПОЛИСИЛ-04М) марки «ХЧ» при комнатной температуре с последующим удалением растворителя путём вакуумирования образцов до постоянной массы при остаточном давлении 1 мм рт.ст. при температуре 40°C.

Термокаталитические исследования реакций проводили на приборе синхронного термического анализа СТА Netzsch 449 F3 Jupiter при скоростях нагревания 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин в динамической атмосфере аргона (70 мл/мин). Кинетические расчёты проводили с использованием специализированного программного пакета Netzsch Thermokinetics.

ИК-спектроскопию образцов проводили на спектрометре Bruker Tensor 27 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Для

этого навеску анализируемого вещества (~1–2 мг) тщательно перемешивали с отожжённым KBr (~200 мг) в шаровой мельнице и прессовали в таблетки.

Результаты

Кривые ДСК и ТГ для образцов ПКСЗ-21, снятые при различных скоростях нагревания представлены на рис. 1-а.

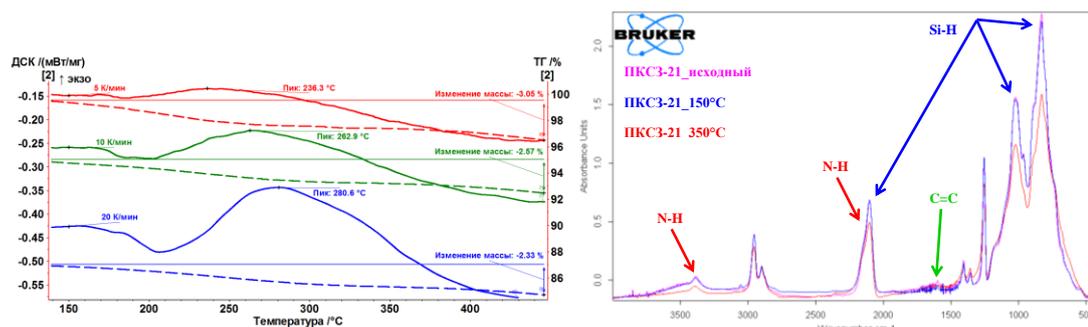


Рис. 1 – Кривые ТГ и ДСК для образцов ПКСЗ-21, снятые при различных скоростях (а, слева) и ИК-спектры (б, справа) ПКСЗ-21, обработанные при различных температурах (указаны на графике)

Как видно из рисунка 1-а в области температур от 180 до 450°C наблюдается экзо-эффект, сопровождающийся потерей массы от 2,3 до 3,1%, причём уменьшение массы обратно пропорционально скорости нагревания. Можно предположить, что данную композицию для уменьшения потери массы при отверждении в неизотермических условиях следует отверждать при более высоких скоростях. Наблюдаемое явление может быть связано с механизмом отверждения и его зависимости как от скорости нагревания, так и, как можно предположить, от температуры выдержки в случае использования изотермического режима отверждения.

Для выяснения возможного механизма отверждения были проведены ИК-измерения образцов, нагретых до начала реакции (150°C), до 350°C и исходного образца. Полученные ИК-спектры представлены на рис.1-б .

Как видно из рис.1-б, обработка ПКСЗ-21 при 150°C не приводит к каким либо видимым изменениям на ИК-спектре, за исключением небольшого уменьшения интенсивности колебаний Si-H групп (колебания

при 1015 см^{-1} и 832 см^{-1}), что говорит об отсутствии взаимодействия до 150°C . Незначительные потери массы до этой температуры могут быть обусловлены остаточным растворителем (гексан) в композиции. Нагрев до 350°C приводит как к уменьшению интенсивностей колебаний активного водорода Si-H поликарбосилана, так и активного водорода N-H олигосилазана (колебания при 3392 см^{-1}). Также, на ИК-спектрах исчезают колебания, которые могут характеризовать винильные Si-C=C связи олигосилазана (колебания при 1719 см^{-1}), которых в данном продукте, согласно определению «бромного» числа, около 1 мол.%. Таким образом, можно предположить, что отверждение ПКСЗ-21 происходит, в том и числе и за счёт радикальной полимеризации с участием двойных связей. Можно предположить, что зависимость потери массы от скорости нагревания обусловлена образованием летучих циклических соединений – продуктов полимеризации поликарбосилана. При низких скоростях создаются термодинамически более выгодные условия их образования, что приводит к повышенной потере массы. При высоких скоростях реакции с участием активного водорода N-H, обладающих как, можно предположить, более высокой энергией активации, «захватывают» фрагменты поликарбосилана, потенциально способных образовать летучее циклическое соединение.

Далее, не смотря на зависимость потери массы от скорости нагревания, а следовательно возможной смене механизма реакции, полученные термоаналитические данные были обработаны с использованием методологии термокинетики [8]. Данное допущение было сделано потому, что зависимость уменьшения массы от скорости нагревания не более 30%. При расчётах кинетики было использовано предположение о пропорциональности теплового потока, скорости изменения массы и степени

превращения [9]. Экспериментальные ДСК и ТГ кривые отверждения ПКСЗ-21, аппроксимированные кинетической моделью двух параллельных реакций, обусловленных наличием двух типов активного водорода в композиции Si-H поликарбосилана и N-H олигосилазана, представлены на рис. 2.

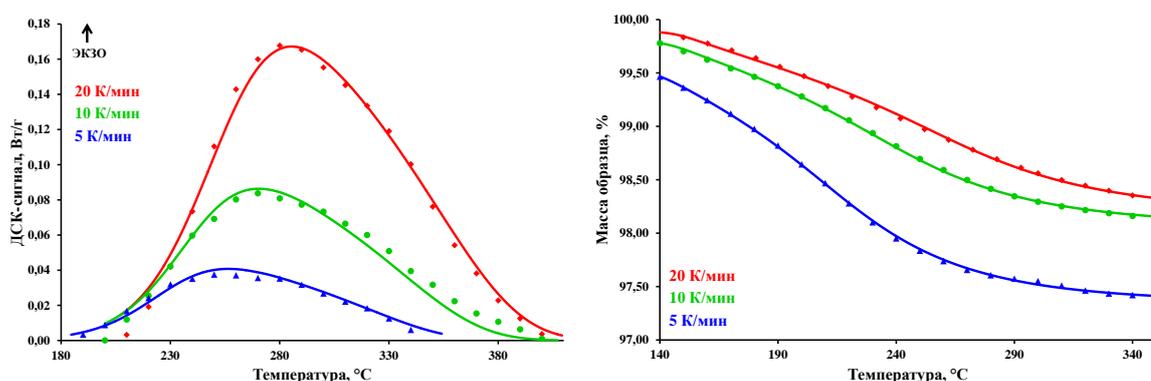


Рис. 2 – Кривые ДСК и ТГ для образцов ПКСЗ-21, аппроксимированные кинетической моделью двух параллельных реакций

Математические коэффициенты полученных кинетических моделей отверждения композиции состава ПКСЗ-21 представлены в таблице 1.

Таблица 1

Математические коэффициенты полученных кинетических моделей отверждения композиции состава ПКСЗ-21

Параметр	Данные ДСК	Данные ТГ
$\log(A_1), c^{-1}$	9.1396	6.5123
$E_1, кДж/моль$	113.0119	81.3185
n_1	1.9534	2.5680
$\log(A_2), c^{-1}$	9.0216	54.3624
$E_2, кДж/моль$	128.3247	457.0611
n_2	1.1605	26.7713
$ПрР_1$	0.2124	1.0657
$ПрР_2$	9.8396	0.2239
$Q_{20K/мин}, Дж/Г$	54.9615	-
$Q_{10K/мин}, Дж/Г$	57.2709	-
$Q_{5K/мин}, Дж/Г$	55.0360	-
$\Delta m_{20K/мин}, \%$	-	-2.4407
$\Delta m_{10K/мин}, \%$	-	-2.2188
$\Delta m_{5K/мин}, \%$	-	-2.4966

$\log(A_x)$ – десятичный логарифм пред-экспоненциального множителя кинетического уравнения реакции x , E_x – энергия активации кинетического уравнения реакции x , n_x – порядок реакции x , $ПрР_n$ – вклад реакции n в суммарный тепловой эффект (потерю массы), $Q_{ZK/мин}$ – суммарный тепловой эффект для скорости нагревания Z К/мин, $\Delta m_{ZK/мин}$ – потеря массы для скорости нагревания Z К/мин.

Стоит отметить, что как можно видеть из таблицы 1, величины энергии активации и предэкспоненциального множителя для двух реакций, в случае использования для кинетических расчётов данных термогравиметрии, существенно различаются. Стоит однако отметить, что приведённые данные являются лишь математической моделью описания реакций отверждения, а разница в величинах энергии активации и предэкспоненциального множителя может быть обусловлена так называемым компенсационным эффектом [10], согласно которому вне зависимости от использованной модели реакции получаемые значения энергии активации и предэкспоненциального множителя коррелируют между собой согласно уравнению:

$$\ln A_j = a \cdot E_{A_j} + b \quad (1)$$

Полученные кинетические модели могут быть использованы для оптимизации режима отверждения, где в качестве критериев оптимизации могут быть выбраны равномерное тепловыделение или потеря массы.

Кривые ДСК и ТГ для образцов ПКСР-21, снятые при различных скоростях нагревания представлены на рис.3-а.

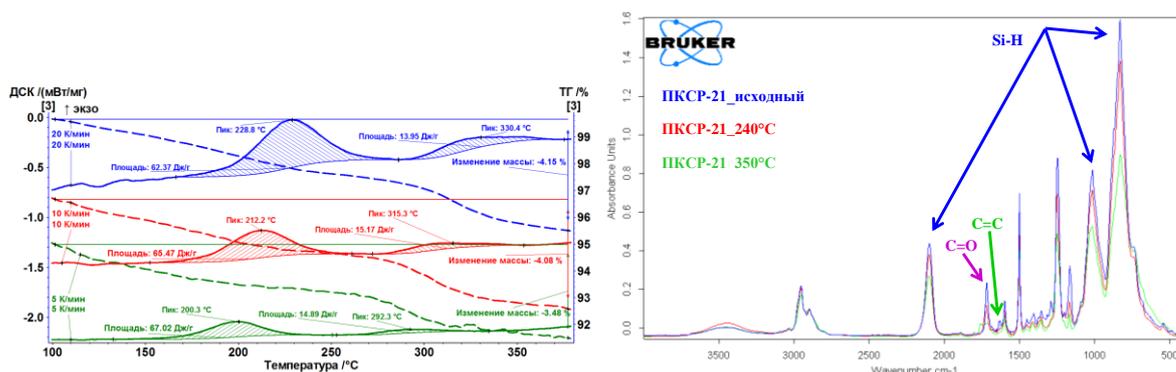


Рис. 3 – Кривые ТГ и ДСК для образцов ПКСР-21, снятые при различных скоростях (а, слева) и ИК-спектры (б, справа) ПКСР-21, обработанные при различных температурах (указаны на графике)

Как видно из рис.3-а основной при отверждении образца ПКСР-21 в области температур от 100 до 370°С наблюдается два экзотермических пика,

сопровождающихся потерей массы от 3,5 до 4,2%, причём как и в случае с ПКСЗ-21, наблюдается зависимость величины потери массы от скорости нагревания. Стоит отметить, что наблюдаемая зависимость, в отличие от ПКСЗ-21, прямая, т.е. чем выше скорость нагревания, тем больше потеря массы. Можно предположить, что поскольку, как было ранее показано [4], экзотермический пик в интервале температур от 150 до 250°C в системе поликарбосилан-олигосилазан-Роливсан обусловлен отверждением матрицы Роливсана, то и в изучаемой композиции ПКС-Роливсан состава ПКСП-21, данный пик также обусловлен отверждением матрицы Роливсана. Причём наблюдаемая прямая зависимость потери массы от скорости нагревания позволяет предположить, что высокие скорости способствуют сшивке Роливсана с образованием более летучих продуктов, или с образованием продуктов, которые при дальнейшем взаимодействии с поликарбосиланом, более склонны образовывать летучие соединения. В пользу данной теории также говорит зависимость теплового эффекта данного пика от скорости нагревания – максимальный тепловой эффект наблюдается при наименьшей скорости нагревания, что, возможно, указывает на более полное отверждение матрицы Роливсана.

Для уточнения возможного механизма взаимодействия композиции Роливсана и поликарбосилана состава ПКСП-21 при отверждении была проведена ИК-Фурье-спектроскопия образцов, нагретых до температуры полного завершения (при скорости нагревания 5 К/мин) первого экзотермического эффекта (240°C) и второго экзотермического эффекта (350°C). Полученные ИК-спектры представлены на рис.3-б.

При нагреве до 240°C на ИК-спектрах фиксируется небольшое уменьшение интенсивности колебаний Si-H групп (2100 см⁻¹, 1015 см⁻¹ и 832 см⁻¹) и колебаний карбонильных групп 1719 см⁻¹, из чего можно предположить о потенциально возможном взаимодействии окислителя С=О с

восстановителем Si-H. С другой стороны нагрев состава ПКСР-21 до температуры 240°C приводит к практически полному исчезновению колебаний в области волновых чисел 1630-1640 см⁻¹, которые характерны для колебаний двойных С-С связей Роливсана,. Полученные результаты позволяют предположить, что эффект в области температур от 100 до 250°C практически весь обусловлен взаимодействием двойных связей Роливсана, причём как было показано ранее присутствие поликарбосилана катализирует данный процесс [4].

Нагрев образца до 350°C приводит к уменьшению колебаний в области 2100 см⁻¹, 1015 см⁻¹ и 832 см⁻¹, характерных для колебаний Si-H связей, что, возможно, указывает на то, что экзотермическая реакция в интервале температур от 250 до 370°C связана с химическим взаимодействием «активного» водорода. Возможными механизмами взаимодействия является реакция гидросилилирования фрагмента Si-H поликарбосилана оставшихся двойных связей в Роливсана и реакция карбоксильных групп метакриловой кислоты Роливсана с восстановителем Si-H поликарбосилана. В пользу данной гипотезы указывает существенное уменьшение колебаний при 1719 см⁻¹, характерных для карбонильной группы.

Аналогично с композицией ПКСЗ-21, не смотря на зависимость потери массы от скорости нагревания, а следовательно возможной смене механизма реакции, полученные термоаналитические данные были обработаны с использованием методологии термокинетики [8]. Экспериментальные ДСК и ТГ кривые отверждения ПКСЗ-21, аппроксимированные кинетической моделью двух последовательных реакций, обусловленных наличием двух экзотермических пика в процессе отверждения представлены на рис. 4.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

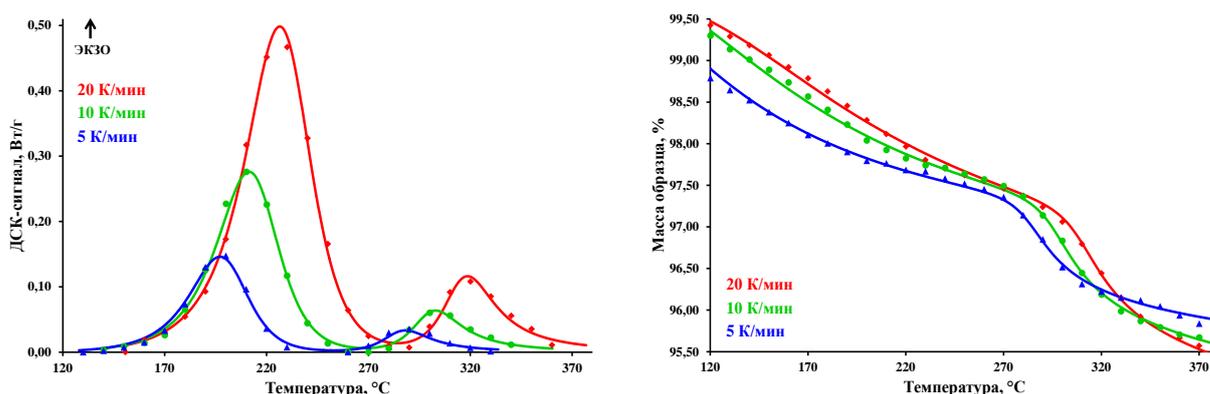


Рис. 4 – Кривые ДСК и ТГ для образцов ПКС3-21, аппроксимированные кинетической моделью двух последовательных автокаталитических реакций

Стоит отметить, что наилучшие результаты аппроксимации получаются при использовании автокаталитических реакций. Данное наблюдение требует дополнительного изучения.

Математические коэффициенты полученных кинетических моделей отверждения композиции состава ПКСР-21 представлены в таблице 2.

Таблица 2

Математические коэффициенты полученных кинетических моделей отверждения композиции состава ПКСР-21

Параметр	Данные ДСК	Данные ТГ
$\log(A_1), \text{c}^{-1}$	6.6394	2.5527
$E_1, \text{кДж/моль}$	84.7318	40.3423
$\log(K\text{cat}_1)$	0.7165	3.3083
n_1	1.4237	-4.0000
$\log(A_2), \text{c}^{-1}$	7.2416	12.3450
$E_2, \text{кДж/моль}$	116.6645	160.8665
n_2	2.7205	3.0524
$\log(K\text{cat}_2)$	1.9150	1.0652
ПсР	0.8189	0.6022
$Q_{20\text{К/мин}}, \text{Дж/г}$	81.1698	-
$Q_{10\text{К/мин}}, \text{Дж/г}$	84.9451	-
$Q_{5\text{К/мин}}, \text{Дж/г}$	84.9179	-
$\Delta m_{20\text{К/мин}}, \%$	-	-4.9914
$\Delta m_{10\text{К/мин}}, \%$	-	-4.6274
$\Delta m_{5\text{К/мин}}, \%$	-	-3.7603

$\log(A_x)$ – десятичный логарифм пред-экспоненциального множителя кинетического уравнения реакции x , E_x – энергия активации кинетического уравнения реакции x , n_x – порядок реакции x , $\log(K\text{cat}_x)$ – десятичный логарифм автокаталитической константы реакции x [8-10], ПсР – вклад первой реакции в суммарный тепловой эффект (потерю массы), $Q_{z\text{К/мин}}$ – суммарный тепловой эффект для скорости нагревания Z К/мин, $\Delta m_{z\text{К/мин}}$ – потеря массы для скорости нагревания Z К/мин.

Полученные кинетические модели могут быть использованы для оптимизации режима отверждения, где в качестве критерия оптимизации может быть выбрано равномерное тепловыделение или потеря массы.

Выводы

В работе методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии проведены термокаталитические исследования процессов отверждения керамообразующих систем на основе поликарбосилана, олигосилазана и Роливсана®. Для уточнения механизма реакции отверждения использовали ИК-Фурье-спектроскопию образцов, обработанных при различных температурах. Показано, что в случае использования поликарбосилана (ПКС) и Роливсана на начальном этапе происходит сшивка фазы Роливсана, причём ПКС катализирует данный процесс. Затем происходит взаимодействие активного водорода Si-H поликарбосилана с двойными связями и карбонильными группами Роливсана. В случае системы ПКС и олигосилазан, реакция отверждения, как предположено, протекает за счёт взаимодействия активного водорода как ПКС (Si-H), так и олигосилазана (N-H), причём также уменьшается количество винильных групп олигосилазана (Si-C=C), что, возможно, говорит об их участии в процессе сшивки системы. Проведённые кинетические расчёты позволяют предположить кинетические модели, на основании которых может быть предложены режимы отверждения исследованных систем, где в качестве критерия оптимизации используется либо равномерное тепловыделение, либо равномерная потеря массы.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ-17-03-01163 «Исследование влияния условий формирования интерфазного покрытия и матричного материала на структуру и свойства сверхвысокотемпературного конструкционного керамоматричного композита класса C/(Zr-Si-C)».

Литература

1. Colombow P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics //Journal of American Ceramic Society. 2010. V.93. №7. P.1805–1837

2. Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Солнцев С.Ст., Осин И.В. Соединение карбидокремниевой керамики методом гибридного искрового плазменного спекания //Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 5. С. 798-804

3. Upadhy K., Yang J.M., Hoffman W. Advanced materials for ultrahigh temperature structural applications above 2000°C // Report of Air Force Research Laboratory, OMB No. 0704-0188, 23 p.

4. Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Давыдова Е.А., Сульянова Е.А., Синяков С.Д. Термоаналитические исследования формирования интерфазного покрытия на основе систем поликарбосилан-олигосилазан-Роливсан //Тезисы докладов III Всероссийской научно-технической конференции «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники», Москва, ВИАМ, 17 июля, 2017, стр.1–14.

5. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.Ст. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т.LIV. №1. С. 20-24

6. Shestakov A.M., Shvets N.I., Khaskov M.A., Ponomarenko S.A., Minakov V.T. Compounds based on polycarbosilane and bismaleimide as precursors of ceramic-matrix composites //Russian Journal of Applied Chemistry, 2015, V.88, № 9, pp 1481–1488.

7. Shestakov A.M., Minakov V.T., Shvets N.I., Ponomarenko S.A., Khaskov M.A., Mekhanik E.A. Preceramic polymeric compounds based on polycarbosilane and diallylbisphenol A //Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, V.87, № 11, p. 1665–1673.

8. Khaskov M.A. The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets //Polymer Science, Series B. 2017. V. 59, № 1. P. 51–61.

9. Khaskov M.A. Extension of the time–temperature–transformation diagram taking into account thermal properties of components for optimizing the curing of polymer matrix composites //Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. V.89. №4. P.622–630.

10. Хасков М.А. Построение диаграмм изотермического превращения терморезактивных матриц на основании различных кинетических моделей //Клеи. Герметики. Технологии, 2017, № 5, С.20–27.

УДК 541.64: 678.8

**Современное развитие и перспективы климатических испытаний в
естественных условиях**

Скирта А.А.¹; Андреева Н.П.¹, к.х.н.; Павлов М.Р.¹, к.х.н.;

Николаев Е.В.¹, к.т.н.

Skirta A.A., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Nikolaev E.V.

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

¹*Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of
aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE
«VIAM»)*

Аннотация:

В работе приведены результаты натурных климатических испытаний в различных зонах (Аризона, Флорида, Москва, Геленджик и др.) лакокрасочных покрытий и полимерных композиционных материалов. Проведена оценка результатов полученных данных по стойкости рассмотренных материалов в зависимости от совокупности воздействующих климатических факторов, метеорологических данных при экспозиции.

Ключевые слова:

климатические испытания, лакокрасочные покрытия, полимерные композиционные материалы, метеорологические данные.

Abstract:

The results of environmental climatic tests in various zones (Arizona, Florida, Moscow, Gelendzhik, etc.) of paint coatings and polymer composite materials are presented. The obtained results of the resistance to environment of the examined materials were evaluated depending on the set of the influencing climatic factors, meteorological data during exposure.

Keywords:

environmental tests, paint coatings, polymer composite materials, meteorological data.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 18.2 «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Впервые климатические испытания начали проводить в начале XX века. Их разработка была связана с тем фактом, что начала выпускаться довольно сложная продукция для оборонной промышленности и авиастроения, которая нуждалась в предварительном тестировании на соответствие качеству. Тогда же начали изготавливать первые испытательные камеры и стенды для климатических исследований.

Так, например, чтобы обеспечить полную безопасность эксплуатации оборудования, разнообразные детали и узлы обязаны были выдерживать определенные нагрузки или неблагоприятные воздействия. И для того, чтобы протестировать безопасность использования такого оборудования и, соответственно, сохраняемость свойств материалов, необходимо смоделировать условия, в которых оно будет эксплуатироваться или находиться. Для материалов важным является не только воспроизведение

условий хранения или эксплуатации, но и сохранения механизма их старения.

Современные климатические камеры отличаются большими техническими возможностями по выбору режимов испытаний, автоматическим управлением и контролем режимов испытаний. Это позволяет подобрать оборудование, которое подходит под конкретные задачи испытаний. При этом основная проблема ускоренных испытаний, которая заключается в сложности воспроизведения всей совокупности воздействующих климатических факторов в естественных условиях и механизма старения материалов, в настоящее время сохраняется. Трудности создания надежных ускоренных лабораторных методов испытания покрытий объясняются отсутствием информации о форме взаимосвязи как между климатическими факторами в природных условиях, так и между отдельными видами разрушений покрытий, вызванных этими факторами. Кроме того, применение современных материалов с высокими эксплуатационными свойствами, значительно повысило требования к ускоренным лабораторным испытаниям с точки зрения надежности результатов оценки свойств материалов.

Эксплуатация изделий на территории Российской Федерации требует от материалов сохранения свойств при воздействии внешних факторов в широком диапазоне: от субтропического до умеренно-холодного и холодного арктического климатов [2]. Каждый климат характеризуется своими особенностями, которые для одних материалов являются определяющими климатическую стойкость, как, например, стойкость к изменению температуры среды (суточные и сезонные перепады температур) в значительной мере определяют стойкость лакокрасочных материалов в условиях холодного и умеренного климатов. А другие материалы, такие как полимерные композиционные, в большей степени теряют прочностные

свойства под влиянием повышенной влажности при повышенной температуре.

Наиболее важным показателем при разработке, например, нового воздушного судна является назначенный ресурс и непосредственно связанный с ним назначенный срок службы, определяемый как календарная продолжительность эксплуатации объекта до его списания и измеряемый в единицах календарного времени [3].

Время эксплуатации технического объекта в общем случае включает не только время его полезного функционирования, но и перерывы, в течение которых суммарная наработка не возрастает. Между тем в эти перерывы объект подвергается воздействиям окружающей среды, нагрузкам, возникающим при транспортировании и т.д. Кроме того, во время перерывов в полезном функционировании свойства материалов могут меняться, происходит старение материалов в результате которого, ухудшаются характеристики материалов, в том числе неметаллических.

Важность определения сроков службы материалов не вызывает сомнений [4–6], наиболее надежным способом определения стойкости материалов к воздействию климатических факторов остается на сегодняшний день испытание в естественных условиях. ФГУП «ВИАМ» постоянно расширяет географию представительных пунктов для проведения экспозиции перспективных и типовых материалов (рисунок 1), что является необходимостью при получении объективных данных по вопросам стойкости материалов к различным климатическим условиям на начальном этапе и дает понимание стабильности материала в период длительного старения.

В таблице 1 приведены основные метеорологические данные климатических зон, в которых проводится натурная экспозиция материалов, разработанных ФГУП «ВИАМ».

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

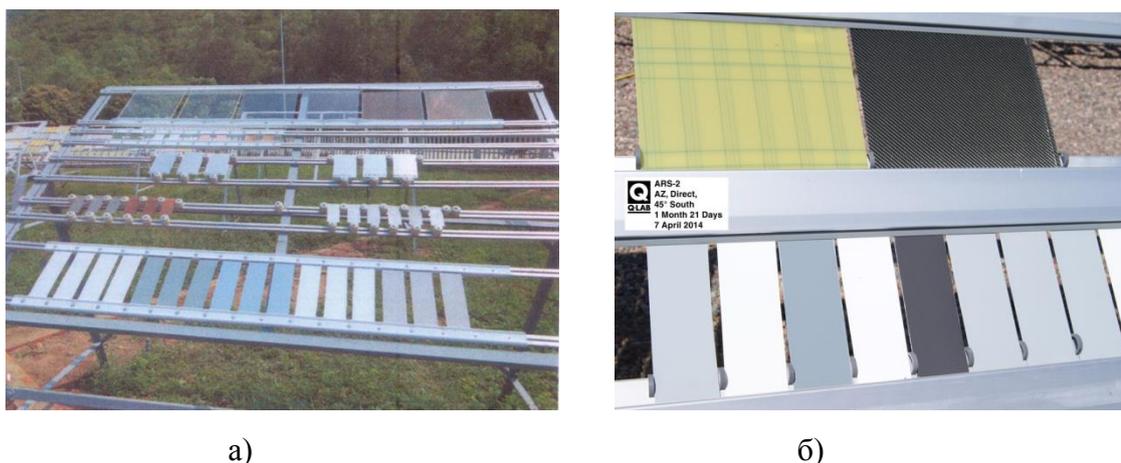


Рис. 1 – Экспозиция образцов в зоне тропического климата а) Вьетнама, б) США

В таблице 1 приведены основные метеорологические данные климатических зон натурной экспозиции материалов.

Таблица 1

Параметры атмосферы климатических станций.

№ п/п	Параметры атмосферы	T min, °C	T max, °C	T ср, °C	Относительная влажность, %	Q, МДж/м ²	Осадки, мм	Переходы через 0 °C, N
1	Аризона (США)	12	39	26	35	8004	186	0
2	Флорида (США)	13,3	32	25	70	6588	1420	0
3	Дам Бай (Вьетнам)	23	30	25	82	6393	1678	0
4	МЦКИ (Москва)	-30,7	36	7,8	71,3	3954	453	46,1
5	ГЦКИ (Геленджик)	-10,5	36,2	15,1	74	5089	652,4	53
6	Сочи	-5,6	36,0	14,9	77,2	5111	1518	11,8
7	Якутск	-52	38,4	-7,7	67,9	3790	253	54,4

Испытания на старение при воздействии естественных климатических факторов проводили в соответствии с ГОСТ 6992 и ГОСТ 9.708. Ускоренные испытания ЛКП на воздействие УФ-излучения проводили по СТО 1-595-15-379. Ускоренные испытания на климатическое старение ПКМ проводили по ГОСТ 9.707.

Блеск ЛКП определяли по ГОСТ Р 52663 (ИСО 2813). Цветовые характеристики покрытий оценивали по ГОСТ Р 52662 (ИСО 7724-2). Оценка изменений свойств ЛКП в результате климатического старения проводилась в соответствии с ГОСТ 9.407. Оценка изменений прочностных свойств ПКМ проводилась в соответствии с ASTM D7264/D7264M.

В таблице 1 видно, что условия экспозиции образцов материалов значительно различаются по температуре, влажности, количеству осадков, переходов температуры через ноль и суммарному количеству солнечного излучения. Представленные в работе результаты климатических испытаний в естественных условиях за один год (рисунок 2-6) показывают насколько стойкость материалов, сохранение их декоративных характеристик и прочностных свойств зависит от условий экспозиции, а впоследствии от климатических условий эксплуатации и хранения.

Лакокрасочное покрытий на металлических конструкциях, и конструкциях из ПКМ помимо декоративной функции (сохранение цвета, блеска, снижение грязеудержания, отсутствие меления) способствует снижению скорости деградации материала конструкции, тем самым увеличивает срок службы материала и повышает ресурс конструкции в целом.

В данной работе представлены результаты климатических испытаний лакокрасочных покрытий эмали АК-1206 и эмали АС-1115 (рисунки 2-3) в

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

естественных условиях различных климатических зон и после воздействия УФ-излучения в условиях ускоренных испытаний.

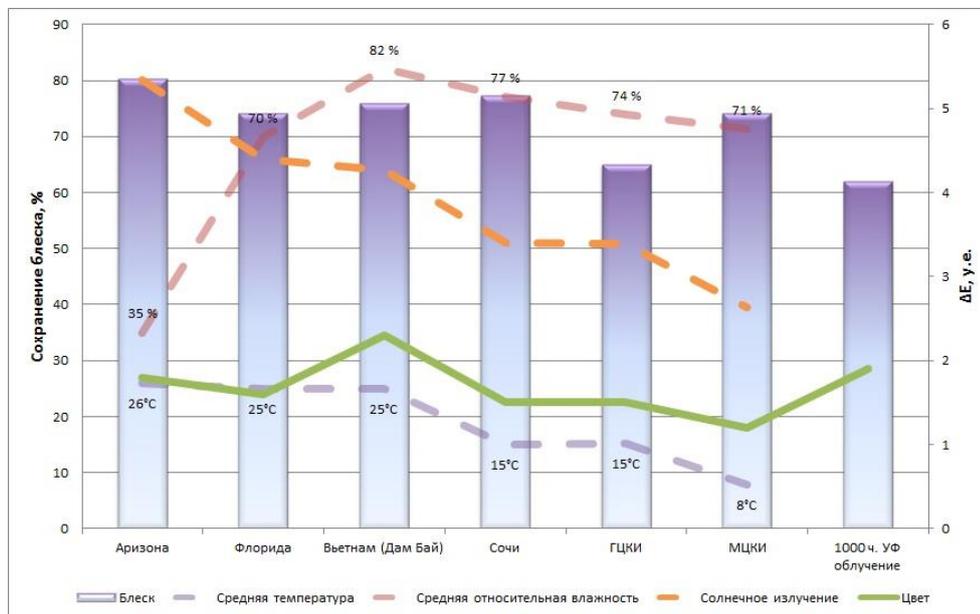


Рис. 2 – Степень сохранения блеска и изменения цвета (ΔE) эмали АК-1206 в климатических зонах: Аризона, Флорида, Москва (МЦКИ), Геленджик (ГЦКИ), Сочи, Якутск в течение 1 года и при воздействии УФ-излучения (1000 ч)



Рис. 3 – Степень сохранения блеска и цвета (ΔE) эмали АС-1115 в климатических зонах: Аризона, Флорида, Москва, Геленджик, Сочи, Якутск в течение 1 года и при воздействии УФ-излучения (1000 ч)

Изменение блеска, характеризующее начальную стадию потери декоративных свойств покрытий, часто служит критерием оценки атмосферостойкости ЛКП, поскольку взаимосвязь между потерей блеска и мелением, которое в первом приближении можно считать начальной стадией потери защитного действия покрытия, установлена и подтверждена многочисленными исследованиями [7]. Изменение цветовых характеристик ЛКП в большей степени определяется дозой ультрафиолетовой компоненты солнечной радиации, что подтверждается результатами испытаний.

На рисунке 2 видно что, акрил-уретановая эмаль АК-1206, проявляет достаточно высокую стойкость декоративных свойств в течение первого года испытаний во всех рассмотренных климатических зонах. Степень сохранения блеска составляет 74–80%, что соответствует незначительным изменениям по ГОСТ 9.407. Снижение блеска в зоне теплого умеренного климата (Геленджик) на 35% за 1 год испытаний вероятно, связано с особенностями климата – высокая влажность сочетается с большим количеством перепадов температур, сильными ветрами и достаточно высоким солнечным излучением. Изменение цветовых характеристик (ΔE) для покрытия эмали АК-1206 во всех рассмотренных климатических зонах – не превышает 2.

Экспозиция образцов покрытия акрил-стирольной эмали АС-1115 в течение 1 года в натуральных условиях показали её чувствительность к воздействию солнечного излучения на климатических станциях в Аризоне Флориде и Дам Бае (рисунок 3), где наблюдается наиболее высокое суммарное солнечное излучение. Скорость старения покрытия эмали АС-1115 на других климатических станциях увеличивается в следующем порядке Москва - Сочи – Геленджик, как и в случае с покрытием эмали АК-1206. Невысокая стойкость покрытия эмали АС-1115 к воздействию солнечного излучения подтвердилась наибольшим изменением цвета образцов, экспонировавшихся в камере светопогоды при искусственном УФ

излучении в течение 1000 часов. На образцах покрытия отмечено ясно видимое изменение цвета, а при натурной экспозиции в условиях высокого солнечного излучения Флориды, Аризоны и Дам Бая, ΔE составляет от 3,5 до 5.

Результаты лабораторных испытаний в соответствии с СТО 1-595-15-379 при оценке стойкости этих материалов к воздействию УФ-излучения в течение 1000 часов показали высокую светостойкость покрытия эмали АК-1206. Таким образом, разработанная методика лабораторных ускоренных испытаний позволяет сопоставить свойства материалов и сделать предварительный отбор по сохраняемости свойств материалов в условиях эксплуатации.

При оценке результатов климатических испытаний полимерных композиционных материалов в естественных условиях важно выбрать наиболее чувствительную характеристику прочностных свойств [8–10], изменения которой будет показывать приоритетные функциональные свойства материала, что даст возможность оценить стабильность материала в соответствующих условиях применения и назначения (рисунок 4–6).

На рисунках 4-6 показано, насколько сохраняются прочностные свойства ПКМ марки ВКУ-39, ВПС47/7781 и ВПС 48/7781 после 1 года экспозиции в условиях натуральных испытаний, рассмотренных климатических зон.

Результаты климатических испытаний показали, что при выборе материала, особенно если его эксплуатация или хранения в составе изделия предполагает всеклиматическое исполнение, важно проводить экспозицию в представительных (а для ответственных изделий в экстремальных) пунктах климатических районов с оценкой прочностных характеристик, определяющих требования к материалу в изделии.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Контроль метеорологических параметров и оценка изменений физико-механических, прочностных свойств, а также структурных изменений материалов в процессе климатических испытаний позволяет разрабатывать методики проведения климатических испытаний, имитирующие процессы старения в искусственных условиях.

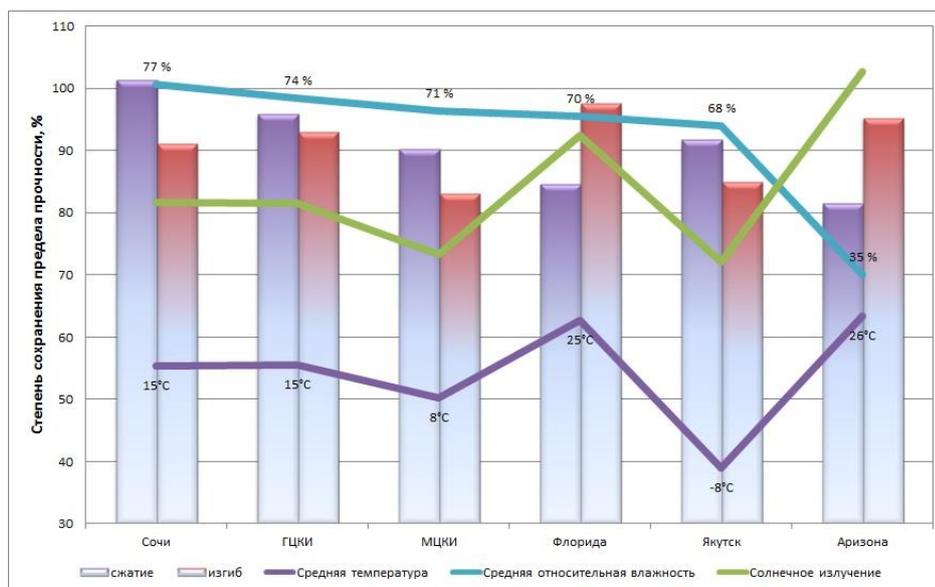


Рис. 4 – Степень сохранения прочностных характеристик ВКУ-39, при температуре испытаний 20°C в климатических зонах: Сочи, Геленджик, Москва, Флорида, Якутск, Аризона

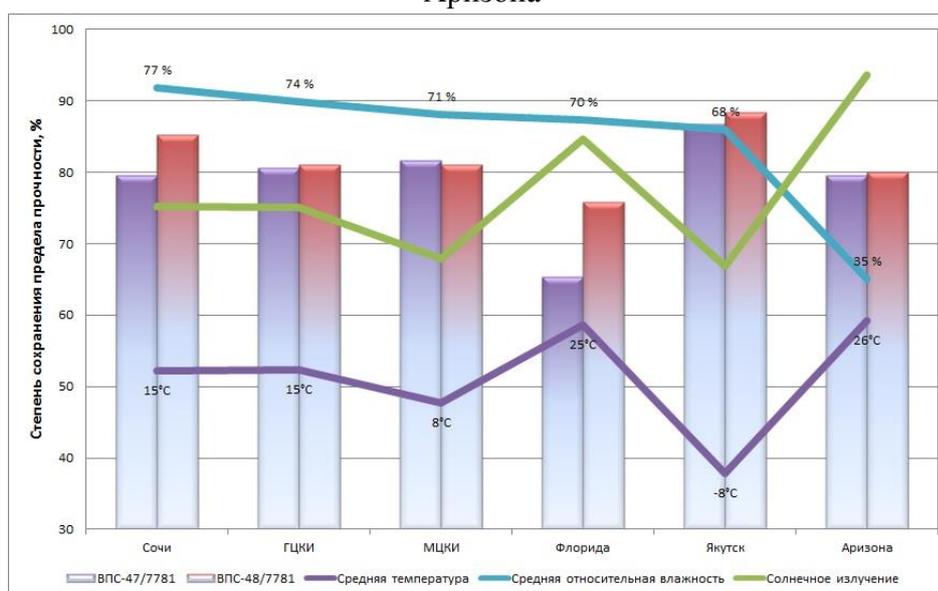


Рис. 5 – Степень сохранения прочности при сдвиге стеклопластиков ВПС47/7781 и ВПС 48/7781 при температуре испытаний 20°C в климатических зонах: Сочи, Геленджик, Москва, Флорида, Якутск, Аризона

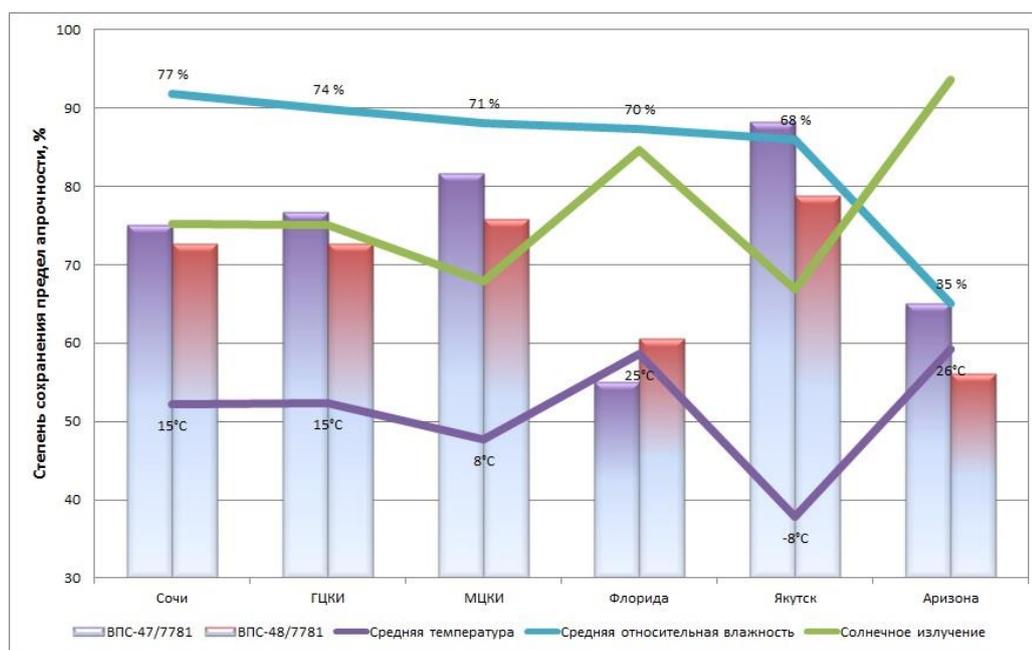


Рис. 6 – Степень сохранения прочности при сдвиге стеклопластиков ВПС47/7781 и ВПС48/7781 при температуре испытаний 120 °С в климатических зонах: Сочи, Геленджик, Москва, Флорида, Якутск, Аризона

Таким образом, выбор наиболее значимых климатических зон для экспозиции материалов и оценки их влагопоглощения был сделан исходя из климатических особенностей испытательных площадок. Наибольшие изменения свойств материалов были получены для районов со сложными климатическими условиями, и в данном случае это тропический влажный и тропический сухой климаты. Полученные уровни влажности были использованы в реверсных расчетах искусственных условий старения, которые моделируют типичный уровень влажности в природных условиях.

Выводы

Климатические испытания в естественных условиях на сегодняшний день остаются способом получения наиболее точных результатов по стойкости материалов к воздействию климатических факторов и подтверждению их сроков службы.

Предъявляемые требования к прогнозированию сроков службы современных материалов на период нескольких десятков лет не позволяют

применять только натурные климатические испытания, что приводит к необходимости разрабатывать натурные ускоренные и форсированные лабораторные методы. Однако определение сроков службы материалов на основании результатов ускоренных испытаний возможно только в случае подробнейшего изучения результатов климатических испытаний в естественных условиях. Исследование материалов в процессе климатических испытаний должно проводиться всесторонне с использованием современных методов, не только внешнего вида и физико-механических свойств, но и оценки структурных и физико-химических изменений.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук.2012.Т.82.№6. С.520-530.
3. ГОСТ 27.002-2015. Надежность в технике. Термины и определения.
4. Лакокрасочные покрытия /В кн. История авиационного материаловедения. ВИАМ - 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 319–329.
5. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 547–561.
6. Андреева Н.П., Новикова Т.А., Семенова Л.В., Николаев Е.В. Влияние климатических факторов на эксплуатационные свойства лакокрасочных

покрытий, предназначенных для защиты внешней поверхности самолетов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2014. №10. С. 32–35.

7. Карякина М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. М.: Химия.1980. 216 с.

8. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 2 «Обоснование выбора режимов и проведение теплового старения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы» //Труды ВИАМ. 2016. №1. Ст. 10 (viam-works.ru).

9. Павлов М.Р., Николаев Е.В., Андреева Н.П., Барботько С.Л. К вопросу о методике оценки стойкости полимерных материалов к воздействию солнечного излучения (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-11-11.

10. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия. 1982. 224 с.

УДК621.762.8

**Свойства материалов на основе железа, полученных инфильтрацией,
легированные Ni и Mo**

Соловьева Е.В.¹; Довыденков В.А.¹, д.т.н.

Solov'eva Ekaterina Veniaminovna, Dovydenko Vladislav Andreevich

2804106@rambler.ru

¹ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет»,
Россия, республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола

¹Volga State University of Technology, 3, Lenin Sq., Russia, Yoshkar-Ola

Аннотация:

Работа посвящена изучению особенностей протекания инфильтрации латунию высокопористых заготовок на основе железа с размерами пор менее 1 мкм, процессов формирования структуры и свойств материалов, дополнительно легированных никелем и молибденом, режимов термической обработки, обеспечивающие высокий уровень физико-механических свойств.

Ключевые слова:

композиции, порошки железа, связующее, инфильтрация, псевдосплав, структура, прочность.

Abstract:

This study focuses on characteristics of the flow of the infiltration of highly porous brass billets on the basis of iron with pore sizes less than 1 micron, processes of formation of structure and properties of materials, optionally doped

with Nickel and molybdenum, heat treatment, providing a high level of physical and mechanical properties.

Keywords:

composition, iron powder, binder, infiltration, a pseudo-alloy, structure, strength.

Инфильтрация медными сплавами порошковых заготовок, полученных литьевыми технологиями [1–3] (МІМ-технологии, пресс-литье) позволяют решить ряд проблем, имеющих место в традиционной технологии прессования и спекания. Большой интерес представляет возможности упрочняющего легирования заготовок. Целью настоящей работы является исследование структуры и механических свойств псевдосплавов, полученных инфильтрацией латунию высокопористых заготовок, изготовленных формованием и спеканием композиций порошок железа – оксид железа – связующее.

Образцы для инфильтрации размерами 10x10x55 мм (после усадки) изготавливались из композиции состоящей из порошка железа марки - А100S (изготовитель «Höganäs», Швеция), порошка оксида железа (II, III) окись Electr Oxide 20 (Fe_3O_4), (изготовитель «Höganäs», Швеция) и смолы фенолформальдегидной марки СФЖ-3031. В шихту для изготовления композиций добавлялись порошки никеля и молибдена в количествах: никель 4% и молибден 0,5% от массы железа в композиции. Параллельно изготавливались образцы, в которые никель и молибден не вводили.

Композиция смешивалась в смесителях, подвергалась валкованию, сушке и дроблению. Образцы изготавливались пресс литьём на гидравлическом прессе и подвергались двухстадийной термической обработке для пиролиза смолы и восстановления оксида. Далее образцы подвергались инфильтрации латунию марки Л63 при температуре 950°C в

проходной печи в среде эндогаза. На рисунке 1 приведены фотографии микроструктуры образцов до и после инфильтрации.



Рис. 1 – Структуры образцов до (а) и после (б) инфильтрации

Структура образцов до инфильтрации состоит из двух взаимопроникающих друг в друга фаз. Первая фаза состоит из частиц железа размерами 30–150 мкм. Вторая фаза состоит из частиц губчатого железа – продукта восстановления оксида железа пиролитическим углеродом, образовавшимся при пиролизе смолы. Структура образцов после инфильтрации состоит из трех фаз. Первая фаза представляет собой частицы железа размером 30÷150 мкм, легированных медью, никелем и молибденом. Вторая фаза представляет собой латунь, легированную железом, никелем, молибденом и цинком. Первая и вторая фазы также взаимно проникают друг в друга. Третья фаза в инфильтрованных образцах представляет собой частицы железа, легированные медью, никелем и молибденом. Эта фаза образовалась путем выпадения (кристаллизации) после инфильтрации из пересыщенного твердого раствора железа в латуни при охлаждении сплава. Частицы этой фазы имеют шарообразную форму, размер частиц от 1 до 5 мкм. Механические свойства материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Механические свойства материалов

Состояние	Твердость, МПа	Предел прочности при растяжении, σ_b , МПа, (не менее)	Относительное удлинение, % (не менее)
Нелегированный после инфильтрации (температура 950°C, время выдержки 60 с). Закалка в воду с температуры 850°C, отпуск при температуре 450° с выдержкой 4 часа.	210-221	340	11,0
Легированный никелем и молибденом после инфильтрации (температура 950°C, время выдержки 60 с). Закалка в воду с температуры 850°C, отпуск при температуре 450° с выдержкой 4 часа.	296-310	710	10,0

Результатом данной работы является установленная возможность получения материалов с высокими механическими свойствами (твердость НВ=290÷310 МПа, предел прочности на разрыв $\sigma_b=710\div720$ МПа и относительным удлинением $\delta > 10,0$ %), за счет легирования псевдосплава путем введения порошков никеля и молибдена в композиции порошок железа - оксид железа – ФФС с последующей инфильтрацией латунью.

Литература

1. Дьячкова Л.Н., Витязь П.А., Воронежская Л.Я. Псевдосплавы сталь-медный сплав антифрикционного назначения // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Материалы докладов 10-й международной науч.-техн. конф. Минск, 12-14 сентября 2012 г., Минск, 2012 – С. 52–54.

2. Спеченные материалы для электротехники и электроники: Справочник под ред. Гнесина Г.Г. / М. Металлургия, 1981, с. 344.

3. Kleffer K., Jangg G., Cross F. Powder Metallurgy International, 1971, V. 3,
№4, p. 179–183.

УДК 621.793

Изучение процесса соединения SiC керамики с применением SPS спекания

Сорокин О.Ю.¹; Ваганова М.Л.¹; Осин И.В.¹;
Евдокимов С.А.¹; Шурыгин В.Д.¹

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*
¹*Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

Аннотация:

Определены оптимальные характеристики пористых образцов на основе SiC порошков, позволяющие получать бездефектные силицированные образцы. На основе данных ДСК анализа, экспериментов по смачиванию SiC подложек методом лежащей капли выбран состав композиции для соединения карбидокремниевой керамики состава SiO₂ - Al₂O₃ - Y₂O₃ (38:27:35 масс.%), позволяющий получать методом искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом прочное соединение SiC керамики без видимых трещин и пор.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.1.: Конструкционные керамические композиционные материалы («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–3].

Ключевые слова:

SiC керамика, соединение, искровое плазменное спекание, оксиды.

Введение

В современных авиационных газотурбинных двигателях (ГТД) температура газа в камере сгорания (КС) и перед ротором турбины высокого давления (ТВД) может составлять порядка $T=1400^{\circ}\text{C}$ и выше. Это означает, что корпус сегментной камеры сгорания, рабочие и сопловые лопатки, надроторные вставки являются наиболее теплонагруженными деталями ГТД, которые подвержены также термической усталости, вибрации, газовой коррозии и эрозии, действию газовых нагрузок.

В связи с этим, наиболее перспективными материалами для изготовления «горячих» деталей ГТД являются керамические материалы, например, на основе карбида кремния [4].

Указанные детали ГТД являются сложнопрофильными конструкциями, поэтому целесообразно их получение соединением более простых керамических малоразмерных деталей, полученных, например, методом горячего прессования, искрового плазменного спекания, жидкофазным силицированием, пропиткой кремнийорганическими соединениями, методом CVD и др.

Анализ литературных источников показал, что можно выделить, по крайней мере, 3 основных направления, позволяющие получить прочное соединение карбидокремниевых образцов с рабочей температурой $T \geq 1400^{\circ}\text{C}$ [5–7]:

- 1) Применение кремнийсодержащих полимеров (керамообразующих полимеров прекурсоров). Основным преимуществом применения керамообразующих полимеров является относительно невысокая температура карбидизации керамообразующих полимеров. Как правило, это температура порядка $(1000–1200)^{\circ}\text{C}$.

2) Получение SiC в шве непосредственно в процессе соединения карбидокремниевых образцов (in-situ) при взаимодействии углеродного материала с расплавом Si.

3) Применение стекол системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками CaO, SrO, La_2O_3 , MgO, Y_2O_3 , HfO_2 и др.

Основными преимуществами данного соединения являются:

- Возможность получения газонепроницаемого соединения;
- Стабильность теплофизических и прочностных свойств при температурах выше $T > 1000^\circ\text{C}$.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния межфазных физико-химических процессов на структуру и прочностные характеристики паяного SiC соединения с применением системы оксидов $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ в качестве композиции для получения сложнопрофильных керамических конструкций.

Экспериментальная часть

Получение материалов

Исходными компонентами для получения шихты композиции для соединения карбидокремниевой керамики являлись порошки SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 . Размер частиц исходных порошков определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 MicroTec (Германия). Полученные результаты приведены в таблице 1 и на рис.1.

Таблица 1

Степень чистоты и размер исходных порошков

Свойства	Кварц молотый	Окись алюминия	Оксид иттрия
Содержание, % масс.	>98,0 ГОСТ 9077-82	>97,0 ТУ 6-09-426-85	>99,99 ТУ 48-4-191-72
Размер частиц, мкм	0-4,0 мкм (~40 %) 4,0-27,7 мкм (~40 %) >27,7 мкм (~20%) d _{cp} =17,6мкм	0-2,0 мкм (~40 %) 2,0-5,4 мкм (~40 %) >5,4 мкм (~20%) d _{cp} =3,3мкм	0-5,6 мкм (~40 %) 5,6-11,8 мкм (~40 %) >11,8 мкм (~20%) d _{cp} =8,0мкм

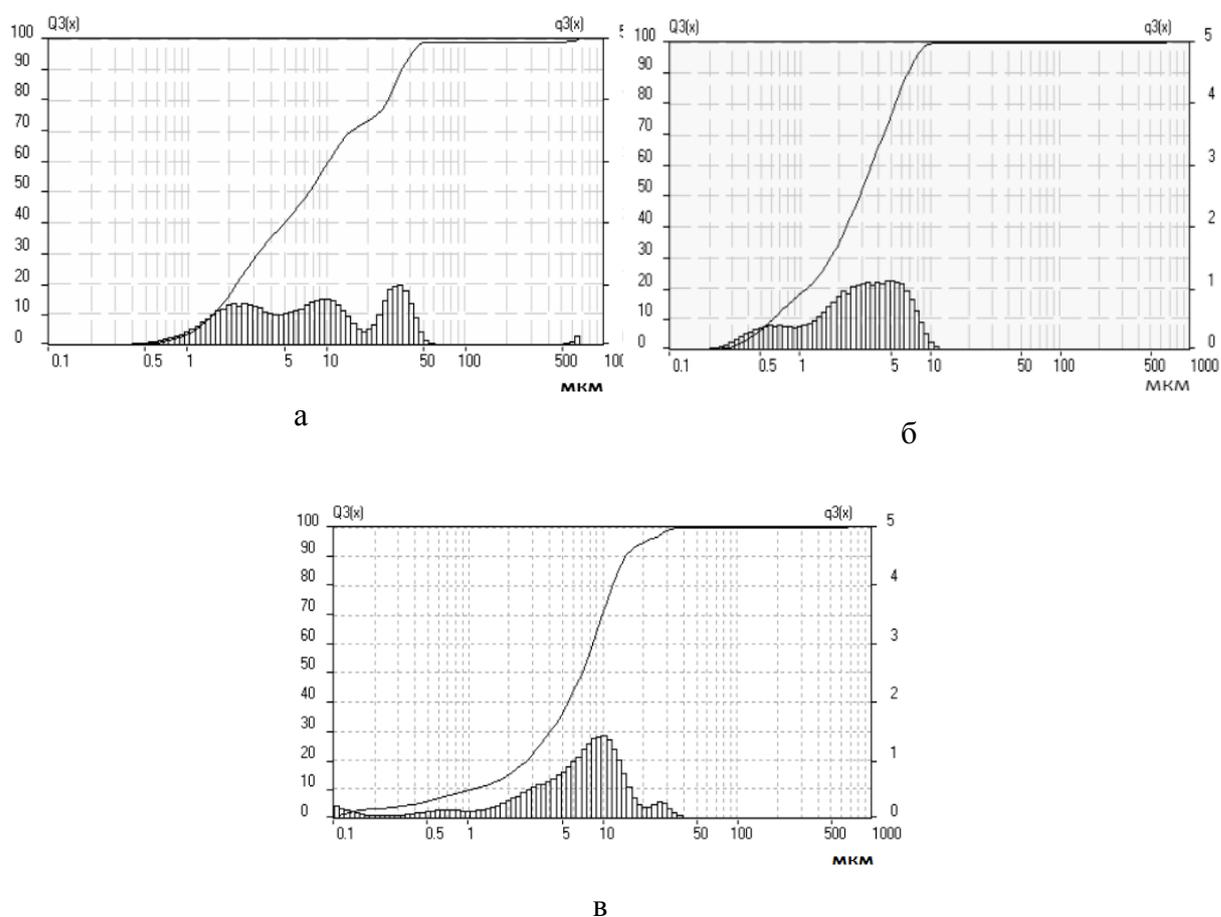


Рис. 1 – Гистограммы распределения частиц по размерам исходных порошков:
а – SiO₂, б – Al₂O₃, в – Y₂O₃

Для получения гомогенной композиции для соединения карбидокремниевой керамики проводили совместное измельчение порошков SiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, взятых в количестве 38:27:35 (масс.%), в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 (Германия) в течение не менее 1 часа. Материал размольной гарнитуры – ZrO₂.

Средний размер частиц шихты после измельчения составил 3,8 мкм, при этом 95% порошка имеет размер частиц не более 10,9 мкм (рис. 2).

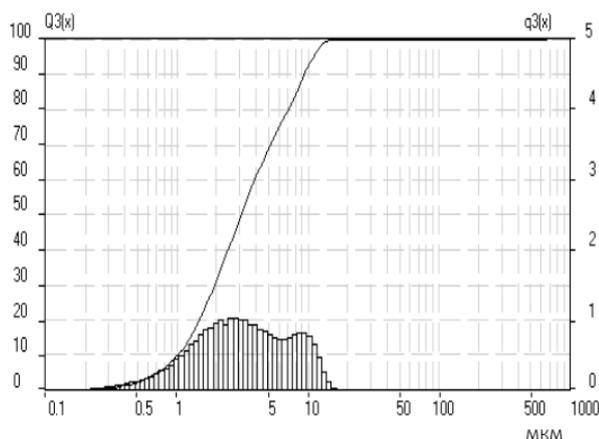


Рис. 2 – Гистограмма распределения частиц по размерам смеси порошков SiO_2 (38 масс.%) - Al_2O_3 (27 масс.%) - Y_2O_3 (35 масс.%) после совместного измельчения

Для получения пастообразной композиций в полученную шихту добавляли водный 10%- раствор карбоксиметилцеллюлозного клея марки КМЦ-55 и затем тщательно размешивали до получения однородной массы.

Нанесение пастообразной композиции на основе порошков SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 осуществляли с помощью шпателя на поверхности соприкосновения карбидокремниевых образцов следующих размеров: $40 \times 8 \times 5$ мм.

Затем образцы помещали в сушильный шкаф при температуре 80°C в течение не менее 1 часа для удаления влаги.

Процесс соединения карбидокремниевых образцов проводили на установке гибридного искрового плазменного спекания (модель Н-НР D 25-SD, FCT, Германия) в вакууме (атмосфере азота) в режиме комбинированного нагрева (режим искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом);

Более подробную информацию по конструктивным особенностям установки и режимам спекания керамических материалов представлена в работах [8–9].

Изменение температуры графитовой пресс-формы и карбидокремниевых образцов фиксировали с помощью 2-х пирометров марки IGA6, расположенных, как это показано на рисунке 3, сбоку и сверху рабочей камеры установки.

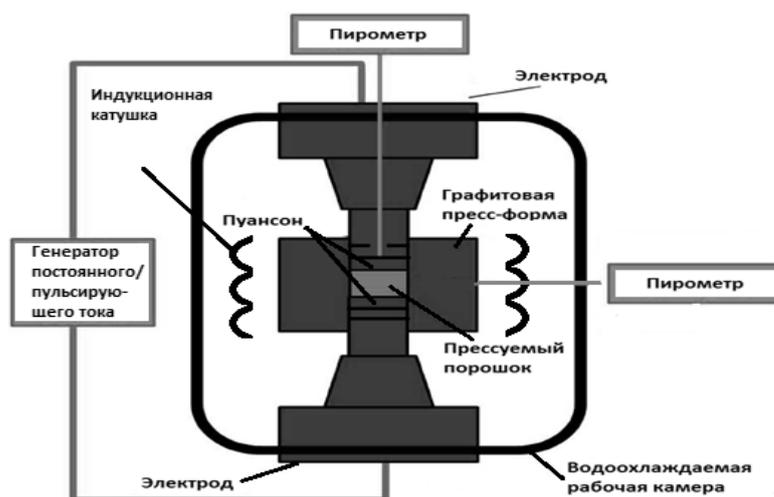


Рис. 3 – Схема рабочей камеры гибридной установки искрового плазменного спекания

После проведения процесса соединения карбидокремниевых образцов охлаждение рабочей камеры происходило при избыточном давлении азота или в вакууме.

Методы исследований

Определение основных физико-химических характеристик (краевой угол смачивания, температуры размягчения/плавления) в системе расплав – карбидокремниевая подложка проводили методом «покоящейся капли» с помощью нагревающего микроскопа Misura 3 HSML 1600-30 (Expert System Solutions S.r.l., Италия) в токе аргона. Для исследования высокотемпературных физико-химических процессов на поверхности SiC образцов были отпрессованы образцы на спиртовой связке из порошков SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 следующих размеров: диаметр $\Phi=2$ мм и высота $h=3$ мм.

Непосредственно перед проведением измерений основных физико-химических характеристик поверхности SiC образцов шлифовали с помощью алмазных кругов и затем определяли степень шероховатости с помощью профилометра HOMMEL TESTER T500 (Hommel-Etamic, Германия).

Значение предела прочности нахлесточного соединения SiC образцов на сдвиг определяли согласно стандарту организации СТО 1-595-30-487-2015 (ФГУП ВИАМ) с помощью испытательной машины Zwick Z100 (Германия). Для испытания образцов на сдвиг была изготовлена специальная оснастка, чертеж и внешний вид которой приведены на рисунке 4.

Измерение значения открытой пористости и кажущейся плотности образцов проводили с помощью лабораторных аналитических весов AND GR-200 (Япония) гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 2409-95.

Прочность при разрушении σ_p , МПа, вычисляли по формуле:

$$\sigma_p = P_p / (b \cdot l), \quad (1)$$

где P_p – нагрузка при разрушении, Н; b – ширина нахлесточного соединения, мм; l – длина нахлесточного соединения, мм.

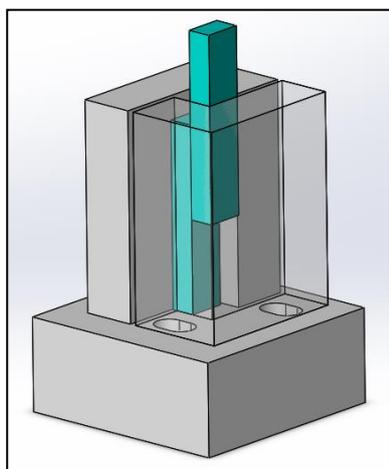


Рис. 4 – Оснастка для измерения предела прочности на сдвиг нахлесточного соединения образцов из SiC

Микроструктуру шва нахлесточного соединения образцов из карбида кремния исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi SU 8010). Оценку элементного состава осуществляли методом микрорентгеноспектрального анализа (Oxford Instruments X-Max^N).

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) $\bar{\alpha}$ измеряли при нагревании со скоростью 5 К/мин в среде аргона в диапазоне температур от 20 до 800(1400)°С на dilatометре DIL 402 C «NETZSCH».

Термическое поведение исследуемых материалов на воздухе исследовали с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter фирмы «Netzsch».

Результаты и их обсуждение

Для изучения процесса соединения SiC материалов были использованы образцы на основе карбида кремния с размерами 82×8×5 мм. Технология получения образцов включает в себя стадию подготовки шихты, «теплого» прессования, обжига, стадию пропитки расплавом кремния пористых образцов. В состав шихты входит порошок карбида кремния, углеродный наполнитель в виде мелкодисперсного графита/кокса с максимальным размером зерна не более 50 мкм, фенолформальдегидное связующее [10].

Пропитка пористых образцов расплавом Si включает в себя ряд физико-химических процессов – смачивание углеродного материала и SiC расплавом Si с его одновременным растеканием по их поверхности, капиллярную пропитку, взаимодействие углерода с расплавом Si, образование вторичного SiC, изменение вязкости расплава Si за счет насыщения углеродом, тепловые эффекты, возникающие при силицировании и др. [11].

Проведенные эксперименты по получению SiC образцов с различной пористостью показали, что на полноту пропитки влияет общий объем пористости образцов и распределение пор по эквивалентным диаметрам.

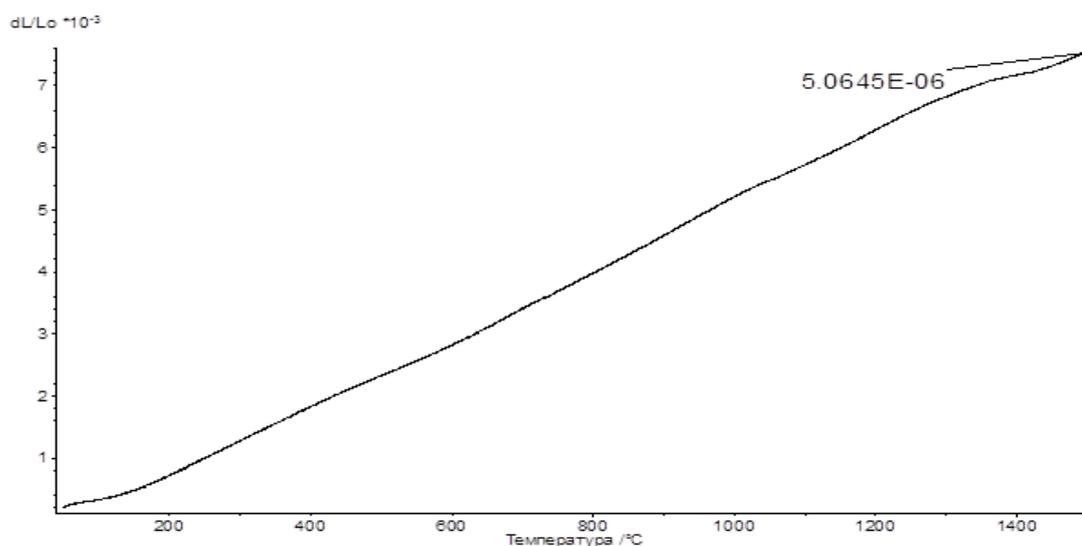
Увеличение плотности пористых образцов, прошедших стадию ожига при температуре не ниже 900°C для удаления связующего, приводит к утоньшению среднего диаметра транспортных пор и, как следствие, к появлению дефектов в виде недопропитанных областей (рисунок 5). Уменьшение среднего размера зерна при одинаковом значении плотности (постоянстве значения открытой пористости) также приводит к появлению недопропитанных областей. Проведенные исследования микроструктуры пористых образцов для силицирования с помощью электронного микроскопа показали, что значение критического диаметра транспортных пор при котором еще происходит их полная пропитка составляет около 1 мкм.

В ходе исследований было также установлено, что при среднем размере частиц шихты равном 3,8 мкм значение открытой пористости должно составлять $P_{откр} \approx (20 \pm 2)\%$. В этом случае структура полученного SiC материала получается равномерной и без видимых дефектов.

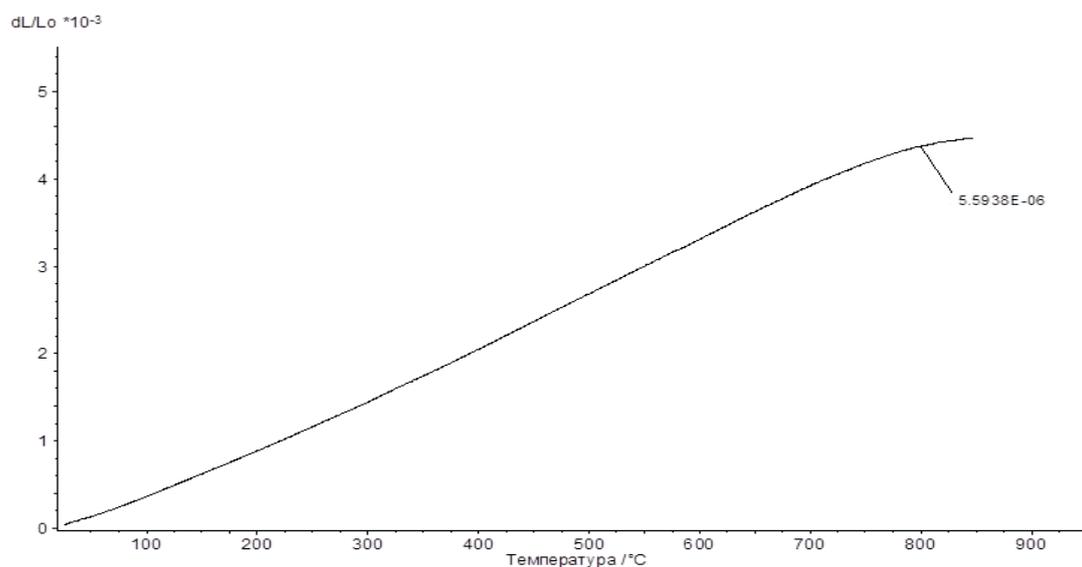


Рис. 5 – Поперечное сечение SiC образцов

Измеренное значение ТКЛР полученных SiC образцов составляет $(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$ в диапазоне температур от 20 до 1400°C (рисунок 6), что хорошо согласуется со значениями для карбидокремниевых керамик, промышленно производимых различными компаниями: $4,9 \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$ - Rocar® SiC (CeramTec), $5,0 \cdot 10^{-6} 1/\text{K}$ - EKasic®-G (ESK Ceramics) [10–11].



а



б

Рис. 6 – Типичные значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для: а – SiC образца, б – композиции для соединения SiC керамики состава $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (38:27:35 (масс.%))

Как известно, для получения прочного соединения необходимо соблюдение нескольких условий, среди которых основными являются: близость значений коэффициентов термического расширения соединяемых материалов и материала образующегося шва (желательно не более 10%);

хорошее смачивание композицией для соединения материала-подложки, т. е. значение краевого угла смачивания $\theta < 90^\circ\text{C}$.

Проведенный анализ литературных данных показал, что значения ТКЛР образующихся соединений в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ могут изменяться в достаточно широком диапазоне: от $3.96 \cdot 10^{-6}$ 1/К для $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ до $9.26 \cdot 10^{-6}$ 1/К для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [12]. Наибольшей схожестью по значению ТКЛР к карбидокремниевой керамике обладают тройные системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$.

В работе [13] газонепроницаемое соединение карбидокремниевой керамики получали с помощью лазерного нагрева, причем наилучшее значение показала тройная система оксидов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, взятых в соотношении 38:27:35 масс. %.

Для уточнения применимости данной системы для соединения карбидокремниевых образцов с помощью установки гибридного искрового плазменного спекания было измерено значение ТКЛР в диапазоне до 800°C . Полученное значение составило $(5.5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ 1/К, что приблизительно менее чем на 10% превышает значение ТКЛР полученной карбидокремниевой керамики. Данное обстоятельство способствует уменьшению уровня внутренних напряжений в контактной области при изменении температурного поля и, следовательно, приводит к снижению вероятности появления термических трещин в образованном шве [14].

Как известно, шероховатость смачиваемой поверхности вызывает отклонение измеряемого краевого угла смачивания от таковой на гладкой поверхности [15]. В этом случае для расчета эффективного угла смачивания используют соотношение Венцеля-Дерягина:

$$\cos\theta_{\text{ш}} = K \cdot \cos\theta_0 \quad (2)$$

где K – коэффициент шероховатости.

Проведенные эксперименты по смачиванию SiC образцов со степенью шероховатости $Ra=3(0,5)$ расплавом $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ состава 38:27:35

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

масс.% не выявили заметных различий в конечных значениях краевых углов смачивания (16° и 14° соответственно, рисунок 7, 8).

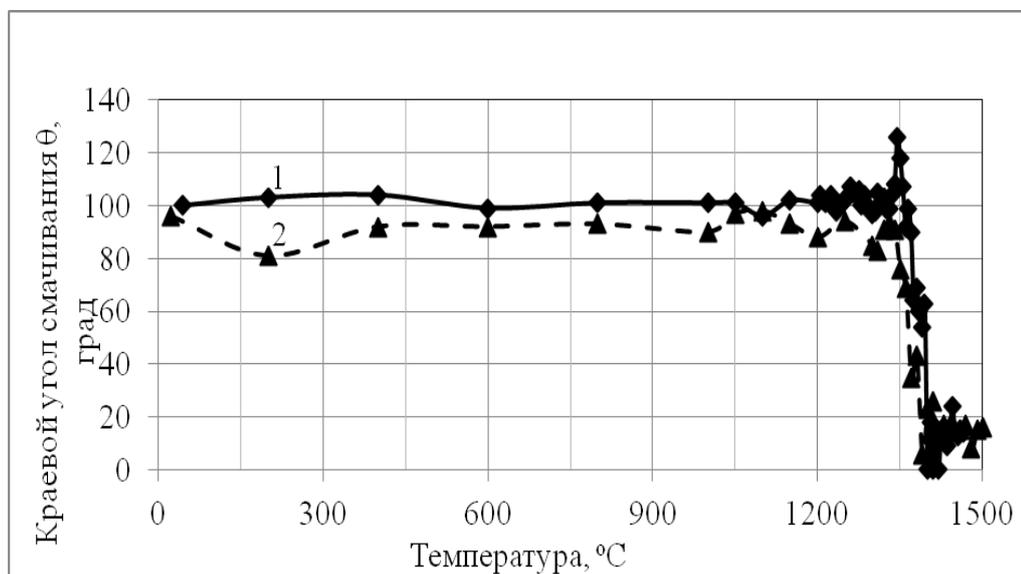


Рис. 7 – Температурная зависимость краевого угла смачивания SiC образцов со степенью шероховатости $Ra=3(1)$ и $Ra=0,5(2)$ расплавом состава $SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$ (38:27:35 масс.%)

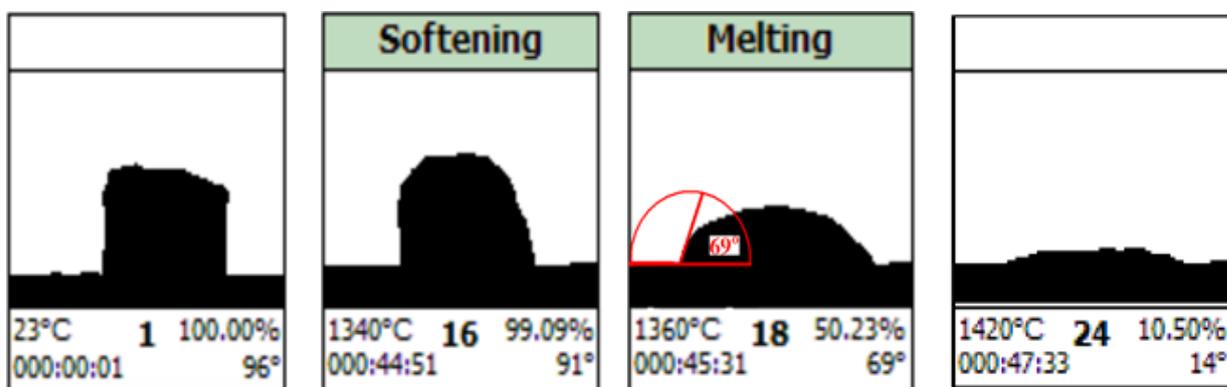


Рис. 8 – Изображения капли состава $SiO_2 - Al_2O_3 - Y_2O_3$ (38:27:35 масс.%) на поверхности SiC образца в ходе проведения эксперимента

Как следует из рисунка 8, в начале эксперимента краевой угол составляет 96° . Некоторые различия в температурных зависимостях краевого угла смачивания до температуры $T=1200^\circ\text{C}$ могут быть вызваны невозможностью получения образцов строго цилиндрической формы.

Затем по мере увеличения температуры при $T=1340^\circ\text{C}$ происходит размягчение образца (соответствует снижению высоты образца на 5%) и его

плавление. Интенсивное растекание расплава по поверхности SiC наблюдается при температуре $T > 1400^{\circ}\text{C}$.

Полученные результаты ДСК и ТГ анализа композиции для соединения SiC керамики состава $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (38:27:35 (масс.%) также подтверждают температуру начала ее плавления $T_{\text{пл}} = 1350^{\circ}\text{C}$ (рисунок 9).

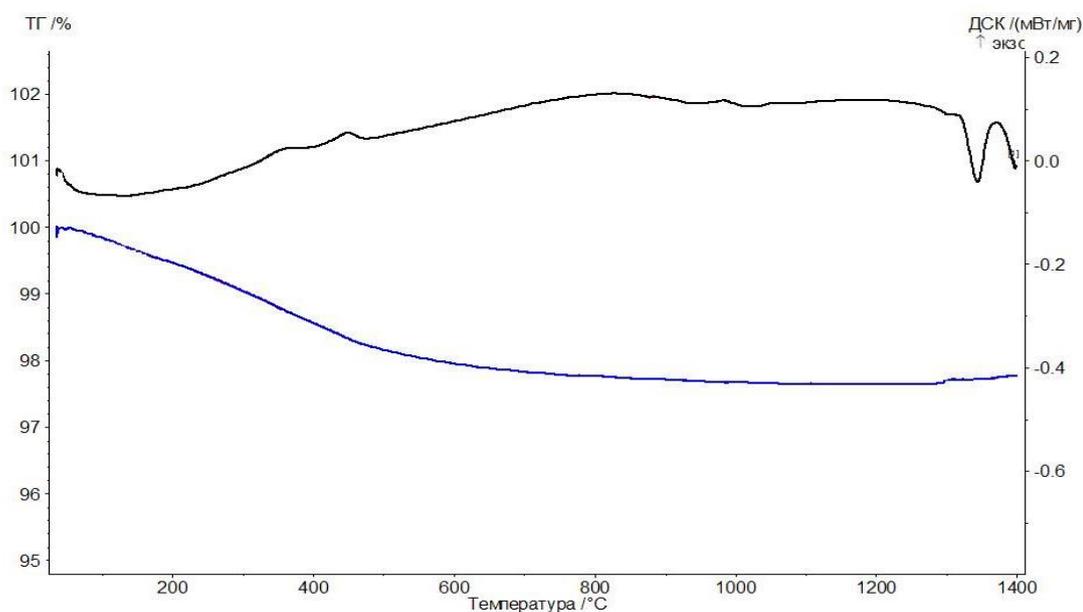


Рис. 9 – Результаты ДСК и ТГ анализа композиции для соединения SiC керамики состава $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (38:27:35 (масс.%)

В связи с этим, температура проведения процесса соединения карбидокремниевой керамики составляла не ниже $T = 1350^{\circ}\text{C}$. С помощью алмазного диска образцы разрезали на 2 половины, соединение которых осуществляли по схеме «в нахлестку». Для определения влияния режима нагрева на качество соединения SiC керамики исследуемые образцы разделяли на 2 группы.

Соединение первой группы образцов проводили в установке H-HP D 25-SD в режиме искрового плазменного спекания (SPS/FAST), второй – в режиме

искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом (рисунок 10, 11).

Как следует из рисунка 10, изменение температуры между верхним пуансоном и боковой стенкой прессформы отличается приблизительно на 100°C , что косвенным образом указывает на предпочтительное протекание электрического тока по стенкам графитовой прессформы. Быстрый нагрев со скоростью $v \approx 100^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ не позволяет добиться уменьшения разности температур (ΔT) по объему прессформы, что, в конечном счете, приводит к формированию неравномерного и неплотного шва между карбидокремниевыми образцами.

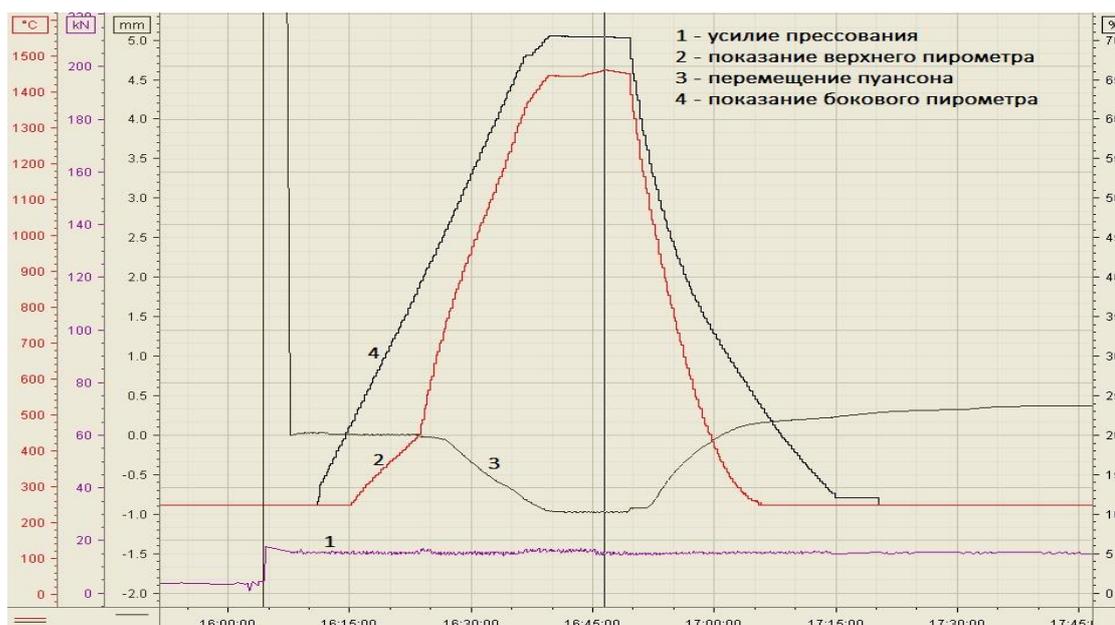


Рис. 10 – Соединение SiC образцов в режиме искрового плазменного спекания (SPS/FAST)



Рис. 11 – Соединение SiC образцов в режиме искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом

Напротив, проведение процесса соединения карбидокремниевой керамики в режиме в режиме искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом, а также снижение скорости нагрева позволяет добиться равномерного распределения поля температур и свести практически к нулю значение ΔT (рис. 11). Также было установлено, что наиболее оптимальной продолжительностью выдержки является 5–15 минут, при этом в зоне шва не наблюдается появление дефектов в виде трещин и отслоений, микроструктура шва наиболее однородная.

Полученные значения предела прочности на сдвиг подтверждают сильное влияние градиента температур внутри прессформы на качество полученного шва.

Значение предела прочности на сдвиг σ_p в случае соединения SiC керамики в режиме искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом практически в 3 раза превышает таковое для соединения, полученного в режиме искрового плазменного спекания ((43±5) МПа и (13±3) МПа) соответственно, рис. 12).

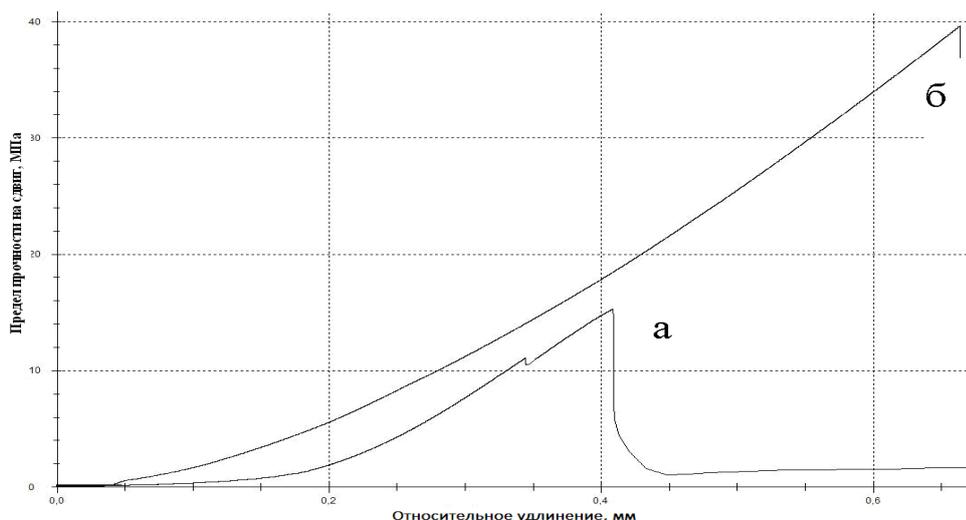


Рис. 12 – Типичный график зависимости «напряжение – относительное удлинение» для SiC образцов, полученных (а) – в режиме искрового плазменного спекания, (б) – в режиме искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом

Необходимо отметить, что в ходе выполнения экспериментов по соединению карбидокремниевых образцов были проведены серии, в которых генератор импульсов постоянного тока установки Н-НР D 25-SD генерировал короткие импульсы постоянного тока (1 серия: $t_{on}=3$ мс, $t_{off}=3$ мс; 2 серия: $t_{on}=15$ мс, $t_{off}=5$ мс, рис. 13) для максимально полной эксплуатации желаемого SPS-эффекта. Тем не менее, необходимо отметить, что заметных отклонений по значениям предела прочности на сдвиг нахлесточных соединений образцов SiC отмечено не было.

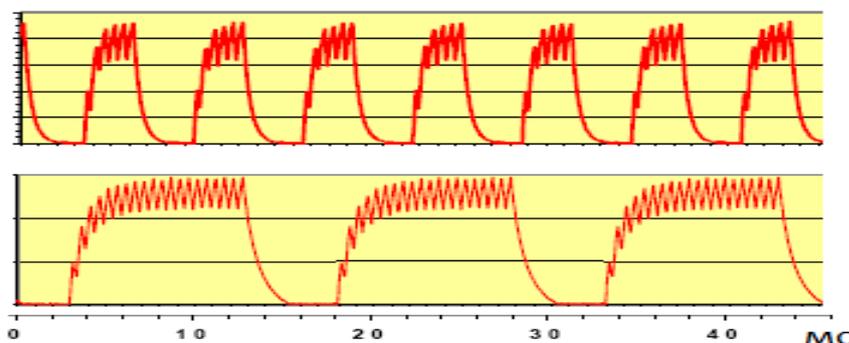


Рис. 13 – Модуляция формы импульсов

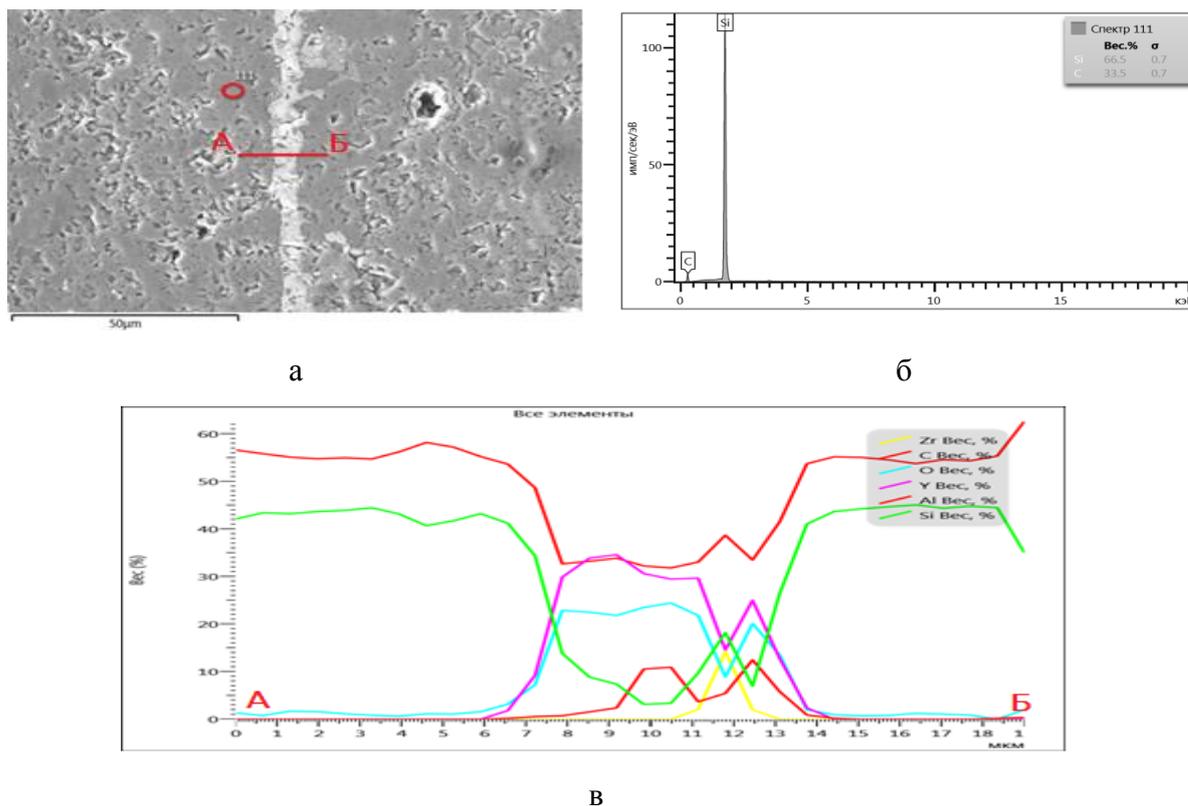


Рис. 14. а – Микроструктура зоны шва, б – результаты энергодисперсионного микроанализа SiC образца (область 111); в – концентрационные кривые распределения Si, Al, Y, O, C, Zr вдоль линии А-Б

Проведенное исследование зоны шва показало, что микроструктура соединения SiC керамики однородная, без видимых трещин и пор. Толщина шва равномерная и составляет 4–7 мкм по всей площади соединения (рис. 14).

Микроанализ подтвердил наличие элементов Si, Al, Y, O, а также C, Zr в зоне шва. Присутствие циркония, по всей видимости в виде соединения ZrO_2 , связано с неизбежным намолем в случае применения размольной гарнитуры из диоксида циркония.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00253 мол_а.

Выводы

1. Установлено, что появление дефектов в образцах после проведения процесса силицирования в виде недопропитанных областей связано с утоньшением среднего диаметра транспортных пор и снижению объема открытой пористости образцов. Показано, что при среднем размере частиц шихты равном 3,8 мкм значение открытой пористости должно составлять $P_{откр} \approx (20 \pm 2)\%$, средний диаметр транспортных пор должен быть не менее 1 мкм. В этом случае структура полученного SiC материала получается равномерной и без видимых дефектов.

2. На основе результатов ДСК анализа, экспериментов по смачиванию SiC образцов каплей состава $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (38:27:35 (масс.%)) определена температура проведения процесса соединения карбидокремниевой керамики - $T \geq 1350^\circ\text{C}$;

3. Методом лежащей капли определены температурные зависимости краевого угла смачивания SiC образцов расплавом состава $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (38:27:35 масс.%), показана хорошая их смачиваемость при температуре $T \geq 1350^\circ\text{C}$ (значение краевого угла смачивания составляет $\theta = 12 \dots 14^\circ$);

4. Установлено, что проведение процесса соединения карбидокремниевой керамики в режиме искрового плазменного спекания (SPS/FAST) с одновременным индукционным нагревом позволяет свести практически к нулю значение градиента температуры (ΔT) по объему прессформы и, как следствие, добиться прочного однородного соединения без видимых трещин и пор с пределом прочности на сдвиг $\sigma_p = (43 \pm 5)$ МПа;

5. Установлено, что значение ТКЛР тройной системы оксидов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (38:27:35 (масс.%)) превышает значение SiC керамики не более чем на 10% ($(5.5 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ 1/К и $(5,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ 1/К соответственно), что способствует снижению уровня внутренних напряжений в области шва при возможных теплосменах нахлесточного соединения образцов из SiC.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С.7–17.
3. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. № 1. С. 3–8.
4. Singh M. Microstructure and mechanical properties of reaction-formed joints in reaction-bonded silicon carbide ceramics // J. Mater. Sci. 1998. P. 5781–5787.
5. Zheng J. Green state joining of silicon carbide using polymer precursors. Ph.D. Dissertation. Iowa State University. 2000. 128 p.
6. Advances in brazing: science, technology and applications. /Edited by Dušan P. Sekulić. 2003. 619 p.
7. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №56. С. 11-16. DOI: 10.18.577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
8. Сорокин О.Ю., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. №6. Ст.08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 1.04.2017). DOI: dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.

9. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия. 1977. 216 с.
10. Официальный сайт компании CERAMTEC [Электронный ресурс], – Германия. – Режим доступа: <http://www.ceramtec.com>. (дата обращения 01.06.2016).
11. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2015. №1. С. 65-70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
12. Официальный сайт компании 3M Technical Ceramics [Электронный ресурс], – Германия. – Режим доступа: <http://www.esk.com>. (дата обращения 01.06.2016).
13. Shelby J, Minton S, Lord C, Tuzzolo MR. Formation and properties of yttrium-alumosilicate glasses // Phys. Chem Glasses, 1992. Vol. 3. P. 93–98.
14. Herrmann M., Lippmann W., Hurtado A. Y₂O₃ - Al₂O₃ -SiO₂-based glass-ceramic fillers for the laser-supported joining of SiC // J. Eur. Cer. Soc., Vol. 34. 2014. P.1935-1948.
15. Няфкин А.Н., Гришина О.И., Шавнев А.А., Лоцинин Ю.В., Пахомкин С.И. Исследование влияния состава гетерогенных систем с высоким содержанием карбидной фазы на теплофизические свойства // Авиационные материалы и технологии. 2014, №S6. С. 28–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
16. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.

УДК 547.16

**Исследование влияния новых эпоксидсодержащих
арилоксициклотрифосфазенов на свойства полимерных композиций
не поддерживающих горение**

**Investigation of the influence of new epoxide-containing
aryloxycyclotriphosphazenes on the properties of polymer
compositions with high flame-resistance**

Терехов И.В.¹, к.х.н.; Кудрявцева А.Н.¹; Ткачук А.И.¹, к.х.н.;
Чистяков Е.М.², к.х.н.

I.V. Terekhov, A.N. Kudryavtseva, A.I. Tkachuk, E.M. Chistyakov

ivan.vl.terekhov@gmail.com; antoninajob@rambler.ru; atkaxuk@mail.ru;
ewgenijj@rambler.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

¹*Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of
aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE
«VIAM»)*

²*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Россия, Москва*

²*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow*

Аннотация:

Представлены исследования новых олигомерных арилоксициклотрифосфазенов, содержащих эпоксидные группы в своем составе, способные выступать в качестве антипиренов «реактивного типа» для эпоксидных смол и повышать их стойкость к горению и физико-механические характеристики.

Ключевые слова:

фосфазены, эпоксидные смолы, стойкость к горению, теплостойкость, антипирены.

Abstract:

Studies of new oligomeric aryloxycyclotriphosphazenes containing epoxy groups in their composition are presented in this work. Such phosphazenes are "reactive type" flame retardants for epoxy resins and they can increase physical and mechanical properties of epoxy matrices in addition to their fire-resistance.

Keywords:

phosphazenes, epoxy resins, fire-resistance, heat resistance, fire retardants

Введение

Антипирены «реактивного типа» представляют большой интерес при создании негорючих полимерных материалов [1] ввиду того, что при получении высокомолекулярного соединения они вступают в химические реакции и образуют химические сшивки с основной цепью полимера. Благодаря этому они лишены таких недостатков общеизвестных антипиренов «добавочного типа», как плохая совместимость с матрицей, выщелачивание и, как следствие, ухудшение физико-механических характеристик материала.

Именно поэтому эпоксидсодержащие арилоксициклотрифосфазены представляют особый интерес в химии высокомолекулярных соединений [2–4], так как с одной стороны они являются гибридными органо-неорганическими соединениями, содержащими большое количество атомов

Экспериментальная часть

Эпоксидсодержащие фосфазены (малое инновационное предприятие при РХТУ им. Д.И. Менделеева ООО «Вестэос»), этилендиамин (Химэкс Лимитед), изометилтетрагидрофталевоый ангидрид (Химэкс Лимитед), эпоксидиановая смола D.E.R.-330 (Olin) использовались без очистки.

Все связующие на основе эпоксидсодержащих фосфазенов получались по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, добавляли необходимое количество фосфазена (0, 25, 50, 75 и 100 мас.%) и смолы D.E.R.-330 (100, 75, 50 и 0 масс.% соответственно), после чего смесь нагревали при перемешивании (100 об/мин) до 60°C в течение 2 часов до полного совмещения компонентов. После этого реакционную смесь при перемешивании охлаждали до комнатной температуры, добавляли в неё необходимое количество отвердителя (расчет ведется исходя из содержания в смеси эпоксидных групп по стандартным формулам) и продолжали перемешивание в течение 30 минут до полного совмещения растворителя и смеси эпоксидных смол.

Композиции, полученные с использованием этилендиамина в качестве отвердителя отверждались по режиму 12 часов при комнатной температуре и 2 часа при 150°C, композиции на основе изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) по режиму 80°C 1 час, 150°C 2 часа, 180°C 1 час.

Стойкость к горению отвержденных образцов определялась по ГОСТ 28157-89 (аналог теста UL-94) и по ГОСТ 12.1.044-99 (определение кислородного индекса). Диэлектрические свойства отвержденных ИМТГФА образцов определяли по ГОСТ 6433.1-4.-71. Температуру стеклования отвержденных полимерных матриц определяли с помощью дифференциально сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix® при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере азота и прибора Netzsch TMA 402 F1 Hyperion при скорости нагрева 5 град/мин с усилием индентора 0,5Н в

атмосфере азота. Прочность при статическом изгибе определяли по ГОСТ 4648-71 на универсальной испытательной машине ТИРАтест 2200.

Обсуждение результатов

Как видно из представленного схематического изображения синтезированных в РХТУ им. Д.И. Менделеева фосфазенов (рисунок 1), они содержат в среднем три эпоксидные группы в своем составе, что подтверждается данными о содержании эпоксидных групп. Так эпоксидные числа этих фосфазенов равны 7,8, 7,2 и 5,1 масс.% для фосфазена I, II и III соответственно. Благодаря этому при отверждении известными отвердителями они могут образовывать сшитые полимеры, прекрасно сохраняющие все полезные свойства эпоксидных матриц, но при этом не поддерживающих горение. Так данные фосфазены, отвержденные этилендиамином или ИМТГФА, не поддерживают горение при горизонтальном и вертикальном способе закрепления образцов, не образуют горящих капель, поджигающих гигроскопичную хирургическую вату, и относятся к наивысшему классу стойкости к горению ПВ-0 по ГОСТ 28157-89, то есть они являются негорючими. Такая стойкость к горению объясняется большим содержанием в составе фосфазенов атомов фосфора и азота. Так, например, отвержденный ИМТГФА ангидридом фосфазен I содержит порядка 5 масс.% атомов фосфора и 2 масс.% атомов азота в отвержденной композиции, что априори определяет их пониженную горючесть ввиду синергического влияния этих двух атомов на плямя. Так при горении таких полимеров атомы фосфора и их низкомолекулярные соединения с органическими фрагментами образуют жесткий и негорючий барьер для распространения пламени – так называемую «коксовую шапку». Она выступает как барьер от прямого контакта пламени с целым полимером, способствует ограничению распространения тепла от пламени к полимеру, которое вызывает деструкцию полимера, а так же не дает

низкомолекулярным горючим продуктам этой термической деструкции попадать в зону горения и выступать в качестве топлива для поддержания пламени. Атомы азота при этом действуют по-другому: при тепловой деструкции они образуют нейтральные газы, разбавляющие горючие органические низкомолекулярные продукты деструкции, тем самым понижая интенсивность горения. Так же такие газы способствуют вспениванию образующейся коксовой шапки, увеличивая её эффективность в качестве барьера для распространения тепла от пламени к целому полимеру. Таким образом проявляется синергический эффект от введения в полимер одновременно атомов и фосфора и азота, что, согласно литературным данным [6], приводит к значительному преимуществу перед антипиренами, содержащими какой-либо один из атомов.

Фосфазены II и III, содержащие в дополнение атомы галогенов в своем составе, так же должны обладать повышенной эффективностью, так как атомы галогенов образуют летучие органические соединения, которые при протекании радикальных реакций в пламени образуют низко активные радикалы, эффективно снижая интенсивность горения. При этом они так же способствуют дополнительному вспениванию «коксовой шапки». Однако наблюдается лишь незначительное улучшение стойкости к горению, что, скорее всего, связано со значительно меньшим содержанием в составе этих фосфазенов атомов фосфора и азота.

Не смотря на свою эффективность при создании негорючих эпоксидных матриц, данные фосфазены обладают повышенной стоимостью, поэтому их целесообразно использовать совместно с промышленно доступными, не дорогими эпоксидными смолами, например с эпоксидиановой смолой марки D.E.R.-330. Для исследования влияния фосфазенов на свойства отверженных композиций, содержащих данную смолу, был получен ряд композиций, содержащих в смоляной части 0, 25, 50

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

и 75 масс.% фосфазенов и 100, 75, 50 и 25% соответственно смолы D.E.R.-330. Они были отверждены двумя отвердителями разной химической природы – этилендиамином и ИМТГФА. При исследовании стойкости к горению этих композиций (таблицы 1, 2) было выявлено, что введение и увеличение содержания фосфазенов в смеси приводит к уменьшению времени горения горизонтально закрепленных образцов. В то же время образцы с 25% фосфазена перестают образовывать горящие капли при вертикальном способе закрепления образцов. Образцы, содержащие 75% фосфазена и отвержденные этилендиамином, так же относятся к наивысшему классу стойкости к горению ПВ-0. Использование ИМТГФА ангидрида не даёт таких же результатов из-за сильного разбавления системы отвердителем, так как его используют в значительно больших количествах, в сравнении с аминными отвердителями.

Таблица 1

Стойкость к горению отвержденных этилендиамином образцов, содержащих олигомерные фосфазены

Количество фосфазена в смеси с D.E.R.-330, масс.%	Кислородный индекс, об.%	Время горения горизонтально закрепленного образца, сек	Время горения вертикально закрепленного образца после первого/второго поджигания, сек
Фосфазен I			
0	22,3	110	Сгорает*
25	24,1	41	Сгорает
50	28,7	22	30/69
75	31,7	2	2/2
Фосфазен II			
25	24,0	43	Сгорает
50	28,5	26	29/67
75	31,4	3	4/2
Фосфазен III			
25	24,6	36	Сгорает
50	28,7	16	21/55
75	31,7	4	4/3

*Образец полностью сгорает после первого или второго приложения пламени

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Данные о повышенной стойкости к горению также подтверждают значения кислородных индексов (КИ), полученных по ГОСТ 12.1.044-99. Так, например, для композиций с фосфазеном I и этилендиамином КИ составляет 24,1, 28,7 и 31,7 об.% для образцов с 25, 50 и 75% фосфазена соответственно. Эти данные подтверждают, что такие композиции обладают существенной стойкостью к горению, так как для поддержания стабильного горения им необходимо повышенное содержание кислорода. Стоит отметить, что чистая отвержденная смола D.E.R.-330 горит очень интенсивно, а образцы композиций даже с небольшим содержанием олигомерных фосфазенов не демонстрируют агрессивного горения.

Таблица 2

Стойкость к горению отвержденных ИМТГФА образцов, содержащих олигомерные фосфазены

Количество фосфазена в смеси с D.E.R.-330, масс.%	Кислородный индекс, об.%	Время горения горизонтально закрепленного образца, сек	Время горения вертикально закрепленного образца после первого/второго поджигания, сек
Фосфазен I			
0	21,7	114	Сгорает*
25	23,6	56	Сгорает
50	24,8	39	Сгорает
75	27,2	21	29/70
Фосфазен II			
25	23,4	54	Сгорает
50	24,6	39	Сгорает
75	28,6	21	27/61
Фосфазен III			
25	23,9	50	Сгорает
50	25,6	30	Сгорает
75	29,2	14	20/54

Так как эпоксидные смолы широко используются в микроэлектронике для создания различных печатных плат и других деталей, дальнейшие исследования по определению влияния эпоксидсодержащих фосфазенов

были сосредоточены на композициях, отвержденных ИМТГФА, так как только использование ангидридных отвердителей позволяет получать материалы с требуемыми диэлектрическими свойствами. При проверке по ГОСТ 6433.1-4.-71 отвержденных композиций оказалось, что количество введенного в систему фосфазена практически не оказывает влияния на удельное сопротивление (рисунок 2), тангенс угла диэлектрических потерь (рисунок 3) и диэлектрическую проницаемость (рисунок 4).

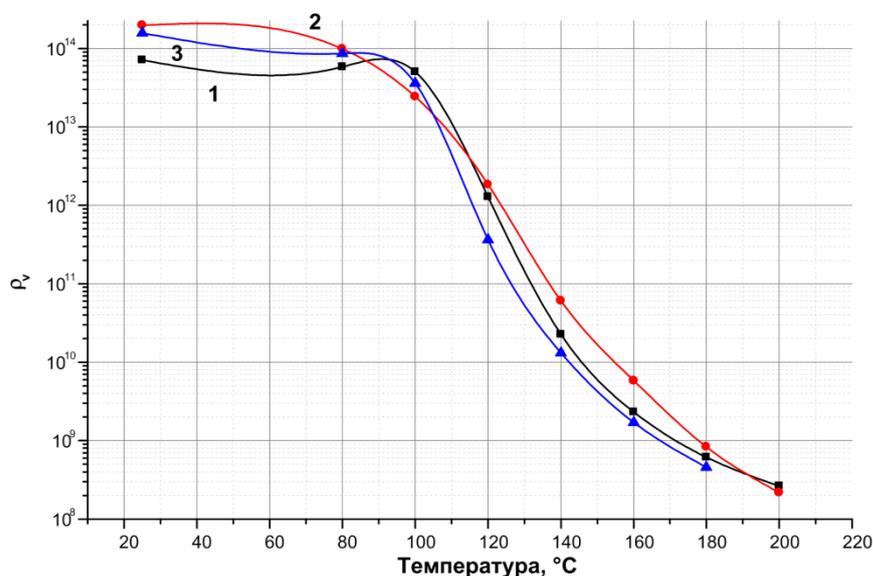


Рис. 2 – Зависимость удельного электрического сопротивления отвержденных ИМТГФА связующих от температуры: 1. смола D.E.R.-330,; 2. смесь 50 масс.% D.E.R.-330 и 50% фосфазена II; 3 смесь 25 масс.% D.E.R.-330 и 75% фосфазена II.

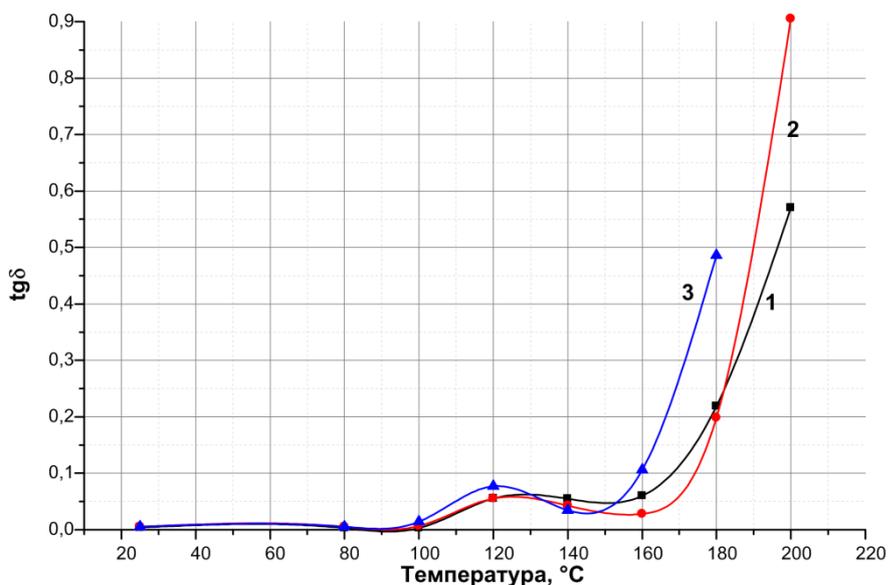


Рис. 3 – Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь отвержденных ИМТГФА связующих от температуры: 1. смола D.E.R.-330; 2. смесь 50 масс.% D.E.R.-330 и 50% фосфазена II; 3 смесь 25 масс.% D.E.R.-330 и 75% фосфазена II.

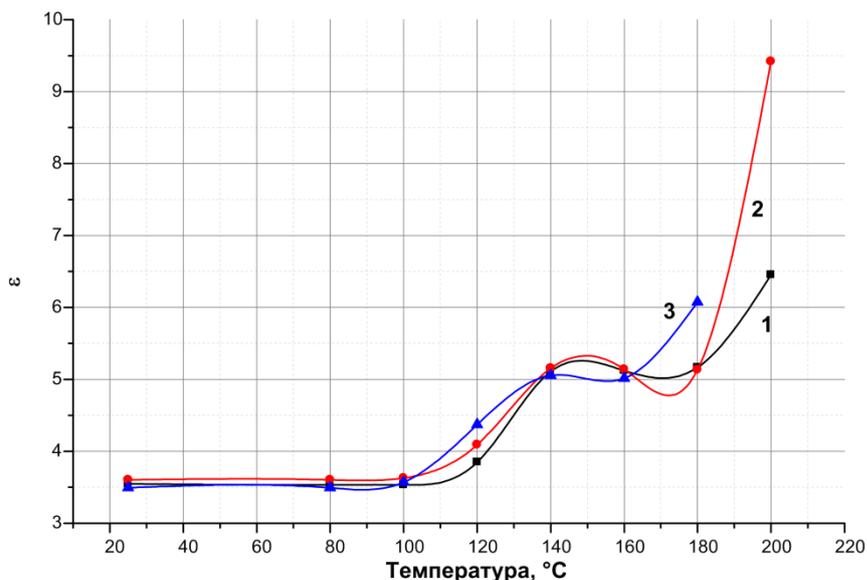


Рис. 4 – Зависимость диэлектрической проницаемости отвержденных ИМТГФА связующих от температуры: 1. смола D.E.R.-330; 2. смесь 50 масс.% D.E.R.-330 и 50% фосфазена II; 3 смесь 25 масс.% D.E.R.-330 и 75% фосфазена II.

Полученные данные подтверждают возможность использования модифицированных фосфазенами композиций в микроэлектронике, так как они обладают хорошими диэлектрическими свойствами, присущими всем эпоксидным смолам. Но помимо диэлектрических свойств для эпоксидных

смола так же важно знать рабочую температуру, которая определяется температурой стеклования композиции. С этой целью методами ТМА и ДСК были определены температуры стеклования полученных композиций (таблица 3). Как видно из таблицы, температура стеклования экстремально зависит от количества введенного в систему фосфазена. Вначале происходит повышение температуры стеклования, что, скорее всего, связано с тем, что объемные жесткие участки фосфазеновых фрагментов в цепи, содержащих в среднем 3 эпоксидные группы на молекулу, увеличивают степень сшивки и плотность упаковки материала. При этом происходит укорачивание сегментов, что ограничивает их подвижность и повышает температуру стеклования. Помимо этого введение таких объемных участков в цепь приводит к значительным стерическим затруднениям, что так же ограничивает подвижность сегментов.

После достижения определенной концентрации фосфазенов в системе происходит незначительное снижение температуры стеклования, что, скорее всего, связано с стерическими затруднениями, вызываемыми такими объемными фосфазеновыми участками, так как в связи с высокой скоростью реакции отверждения, образующиеся цепи не успевают принимать наиболее выгодные положения, и в системе возникают дефекты. При этом может снижаться плотность упаковки в связи со значительным уменьшением количества сшивок, образующихся при отверждении. Но, не смотря на это, температура стеклования у этих образцов остается выше, чем у чистой отвержденной смолы D.E.R.-330.

Зависимость температуры стеклования и прочности при статическом изгибе отвержденных ИМТГФА образцов

Количество фосфазена в смеси с D.E.R.-330, масс.%	Температура стеклования, °С	Прочность при статическом изгибе, 20°С, МПа	Модуль при статическом изгибе, 20°С, МПа
Фосфазен I			
0	85	115	3,3
25	96	130	3,3
50	95	152	3,3
75	93	115	3,3
Фосфазен II			
25	110	152	3,4
50	101	147	3,3
75	93	140	3,3
Фосфазен III			
25	115	148	3,4
50	103	150	3,3
75	95	139	3,4

Схожая зависимость наблюдается и при определении прочностных характеристик полученных композиций (таблица 3). При введении в систему D.E.R.-330/ИМТГФА любых из исследуемых фосфазенов наблюдается значительное увеличение прочности при изгибе (ГОСТ 4648-71) отвержденных образцов. Так при введении фосфазенов I, II и III в количестве 25% от общей массы смоляной составляющей прочность возрастает с 115 до 130, 152 и 148 МПа соответственно. При дальнейшем увеличении содержания фосфазенов до 50% прочность при изгибе меняется незначительно, а при увеличении содержания фосфазенов до 75% наблюдается небольшое снижение прочности, но при этом она так же остается выше, чем у исходной системы. Такое повышение прочности очень важно, так как при использовании различных ангидридов в качестве отвердителя не очень часто удается добиться прочности значительно выше 100 МПа.

Таким образом, в работе исследовано влияние синтезированных в РХТУ им. Д.И. Менделеева фосфазенов на прочность, температуру стеклования и горючесть эпоксидных систем. Полученные данные очень важны для различных отраслей промышленности, в частности микроэлектронике, в которой происходит стремительное уменьшение размеров различных плат. При этом данные платы должны оставаться прочными и в тоже время быть устойчивыми к повышенным температурам, так как постоянное увеличение мощности и повышение нагрузок приводит к увеличению нагрева устройств и возможности их возгорания.

Выводы

Исследуемые эпоксидсодержащие фосфазены имеют значительное положительное влияние на различные свойства эпоксидных систем. Так при их использовании значительно повышается стойкость к горению отвержденных различными отвердителями эпоксидных композиций за счет введения в них одновременно атомов фосфора и азота, которые синергически воздействуют на распространение пламени. Так же использование фосфазенов способствует значительному увеличению прочностных характеристик получаемых композиций и повышению их рабочей температуры за счет повышения плотности упаковки системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00254\17.

Литература

1. S.Y. Lu, I. Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Progress in Polymer Science. 2002. V. 27. P. 1661–1712.
2. Terekhov I.V., Filatov S.N, Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosfazenes and their properties as reactive

flame-retardants for epoxy resins // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 2017. V. 192, №5. P. 544–554.

3. A.R. Horrocks, D. Price. Fire retardant materials. Abington: Published by Woodhead Publishing Limited. – 2001. – 429 p.

4. Gleria M., De Jaeger R. Aspects of phosphazene research // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2001. V. 11 (1). P. 1-45.

5. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M., Borisov R.S., Kireev V.V. Halogenated Hydroxy-Aryloxy Phosphazenes and Epoxy Oligomers Based on Them // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86, № 10. P. 1600–1604.

6. Liu, H.;Wang, X.;Wu, D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // Polymer Degradation and Stability. 2014. 103. 96-112.

УДК 54.052+54.03

**Исследование порошков титаната бария, изготовленных методом
твердофазного синтеза и в среде сверхкритического водного флюида**

Холодкова А.А.^{1,2}; Смирнов А.Д.¹; Пономарев С.Г.¹, к.ф.-м.н.;

Тарасовский В.П.¹, к.т.н.; Данчевская М.Н.^{1,2}, к.х.н.;

Ивакин Ю.Д.², к.х.н.

Kholodkova Anastasia Andreevna; Smirnov Aleksey Denisovich;

Ponomarev Serguei Grigorievich; Tarasovskii Vadim Pavlovich

Danchevskaya Marina Nikolaevna; Ivakin Yurii Dmitrievich

anastasia.kholodkova@gmail.com, alex-smv99@yandex.ru,

s.ponomarev@mami.ru, tarasvp@mail.ru,

mardan@kge.msu.ru, ivakin@kge.msu.ru

¹ *ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», г. Москва*

² *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва*

Аннотация:

Работа направлена на исследование особенностей получения порошка чистого титаната бария BaTiO₃ традиционным методом твердофазного синтеза и новым способом с использованием среды сверхкритического водного флюида. Результаты позволяют устранить ряд недостатков традиционной технологии и представляют возможности нового способа получения BaTiO₃ как сырья для производства конденсаторной керамики.

Ключевые слова:

титанат бария, прекурсор, твердофазный синтез, сверхкритический водный флюид, керамические конденсаторы.

Abstract:

The study is aimed at obtaining of pure barium titanate BaTiO_3 powder by traditional method of solid-state synthesis and by new method utilizing supercritical water medium. The results allow elimination of several shortcomings of the traditional technology and present the potentialities of new method of BaTiO_3 synthesis for further application in dielectric ceramics.

Keywords:

barium titanate, precursor, solid state synthesis, supercritical water, ceramic capacitors.

Введение

Одним из наиболее важных и широко используемых материалов для создания различных типов одно- и многослойных керамических микроконденсаторов является титанат бария. Керамика на основе BaTiO_3 обладает высокой диэлектрической проницаемостью и низкими значениями тангенса угла диэлектрических потерь, стабильными диэлектрическими свойствами в широком интервале температур, включая комнатную. При производстве керамических конденсаторов важную роль играет выбор качественного сырья для изготовления диэлектрических слоев. Основным сырьем для получения этих компонентов конденсаторов служит мелкокристаллический порошок BaTiO_3 . Характеристики этого порошка во многом зависят от способа его синтеза.

В настоящее время в литературе известно множество методов получения порошков сложных оксидов, которые применимы также для синтеза BaTiO_3 . Эти методы можно разделить на несколько основных групп:

традиционный для керамической технологии твердофазный синтез, механохимический синтез, методы комплексообразования, золь-гель метод, гидротермальный метод [1, 2]. Развитие указанных методов направлено на получение дисперсного BaTiO_3 высокой степени чистоты с нано- и субмикронным размером кристаллов. В промышленности наиболее используемыми являются методы твердофазного и гидротермального синтеза в силу сравнительной простоты и экономичности этих процессов. Однако продукт, изготовленный этими способами, обладает определенными недостатками [3, 4]. В случае высокотемпературного твердофазного синтеза основной проблемой является крупный размер, высокая степень агломерации и неконтролируемая форма частиц BaTiO_3 , препятствующие в дальнейшем формованию и спеканию плотной керамики. Также порошок, изготовленный твердофазным путем, часто имеет неоднородный состав и бывает загрязнен примесями полтитанатов бария. Продукт, полученный гидротермальным методом, характеризуется изометричной формой кристаллов и их узким размерным распределением в нано- или субмикронном диапазоне. При этом существенным недостатком гидротермально полученного порошка BaTiO_3 является высокое содержание воды и гидроксильных групп в структуре, не позволяющее достигнуть высокой плотности керамики и приводящее к ее деформации при спекании. В качестве нового перспективного решения этой проблемы может быть предложен переход из докритического состояния водной реакционной среды в сверхкритическое ($T > 374^\circ\text{C}$, $p > 22,1 \text{ МПа}$). При этом изменяются многие физико-химические свойства воды, в частности, плотность и диэлектрическая проницаемость, что способствует более полному удалению ее молекул из кристаллов продукта [5, 6].

Для получения плотной диэлектрической керамики на большинстве российских предприятий, производящих устройства микроэлектроники, требуется в качестве сырья порошок чистого BaTiO_3 с размером частиц от

единиц до десятых долей микрон. Настоящая работа направлена на оптимизацию условий твердофазного синтеза и синтеза в водной среде титаната бария, удовлетворяющего поставленным требованиям.

Твердофазный синтез

В качестве исходного сырья для получения титаната бария методом твердофазного синтеза использовали химически чистые BaCO_3 и TiO_2 в модификации рутила. Реагенты смешивали в стехиометрическом соотношении и измельчали в планетарной мельнице. В результате был получен порошок со средним размером частиц 1,1 мкм (рис. 1).

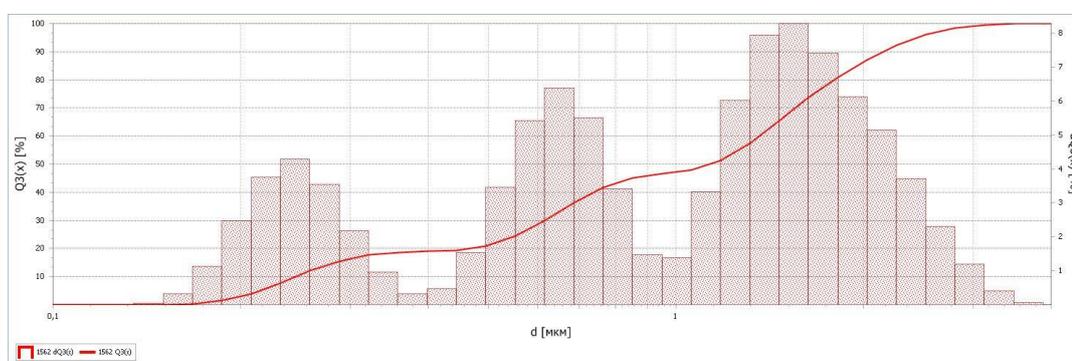


Рис. 1 – Интегральная (сплошная линия) и дифференциальная (гистограмма) функции распределения частиц по размерам для смеси исходных компонентов TiO_2 и BaCO_3

Согласно данным литературы, твердофазный синтез BaTiO_3 проводят при температуре от 850 до 1400°C [1]. Выбор условий зависит от фазового состава и морфологии используемых реагентов. Для определения оптимального температурного интервала для обработки подготовленной смеси был произведен ее термический анализ (рис. 2). Основная потеря массы образцом смеси при нагревании происходит при температуре от 600 до 1000°C и связана с разложением BaCO_3 . Известно, что чистый BaCO_3 разлагается с выделением CO_2 около 820°C, однако в присутствии реакционноспособного TiO_2 этот процесс начинается при более низкой температуре [4]. Таким образом, синтез BaTiO_3 целесообразно проводить при

температуре выше 1000 °С при постоянной массе реакционной смеси. При 1230–1371°С на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдается ряд эндо-эффектов, сопровождающих образование титанатов различного состава.

Синтез порошка BaTiO₃ проводили при температурах 1100, 1200, 1300, 1350 и 1400°С при медленном нагреве и изотермической выдержке в течение 1 ч. В результате каждой термообработки был получен непрочный спек, легко поддающийся размолу. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) полученных образцов, в порошках, синтезированных при 1100–1200°С, присутствуют фазы метатитаната бария BaTiO₃, а также полтитанатов состава Ba₂TiO₄ и BaTi₄O₉ и разупорядоченного TiO₂. Подобный состав не полностью прореагировавших смесей отражает диффузионный характер превращения. Полтитанаты являются промежуточными продуктами, которые образуются в стехиометрической смеси реагентов в процессе диффузии ионов бария в матрицу TiO₂ [7, 8]. При 1300–1350°С реакция между исходными оксидами проходит полностью, и полученные образцы содержат BaTiO₃ без примесей других фаз. Обработка реакционной смеси при 1400°С ведет к появлению примесей полтитанатов в результате перегрева.

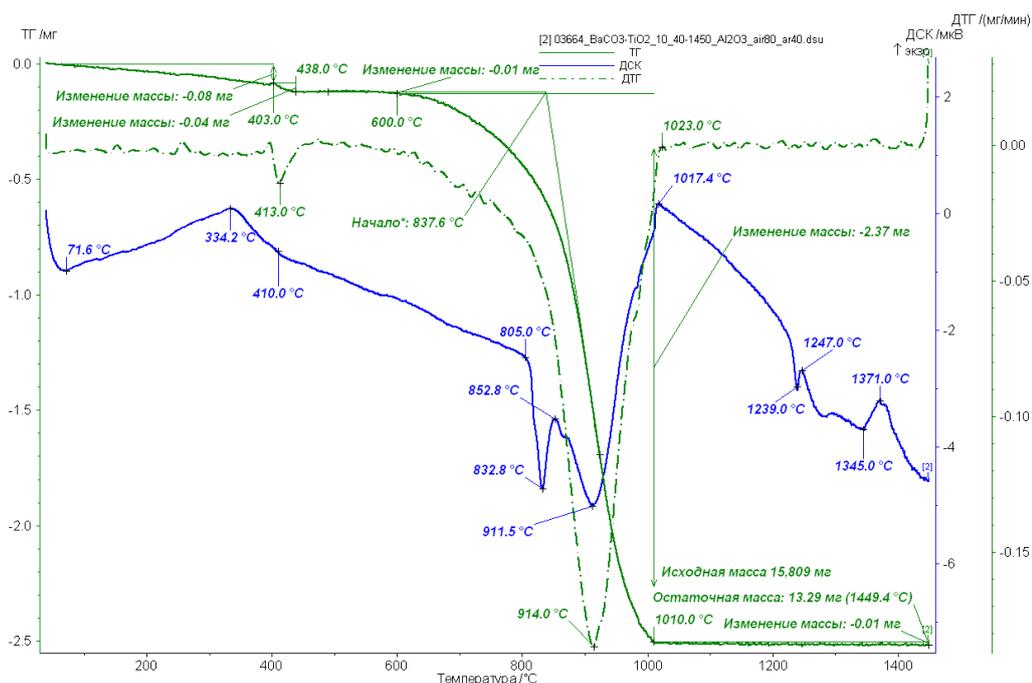


Рис. 2 – Термический анализ смеси BaCO₃ и TiO₂

Морфология порошков, синтезированных при 1100–1400°C, исследованная с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), приведена на рис. 3. Образцы, в которых превращение реагентов произошло не полностью (1100–1200°C), имеют близкую морфологию и состоят из рыхлых агломератов субмикронных кристаллов, а также отдельных частиц неправильной формы и размером 0,5–3 мкм. В результате синтеза при 1300°C был получен порошок, преимущественно состоящий из микронных частиц более крупных размеров также различной формы. При более высокой температуре (1350–1400°C) наблюдалось сильное агломерирование и частичное спекание с образованием поликристаллов размером от десятков до сотен микрон. С помощью метода лазерной дифракции установлено, что средний размер частиц порошков увеличивается в ростом температуры синтеза от 7 мкм для 1200°C до 15–17 мкм для 1300 и 1350°C. Образец, изготовленный при 1300°C, имеет удельную поверхность 4,2 м²/г.

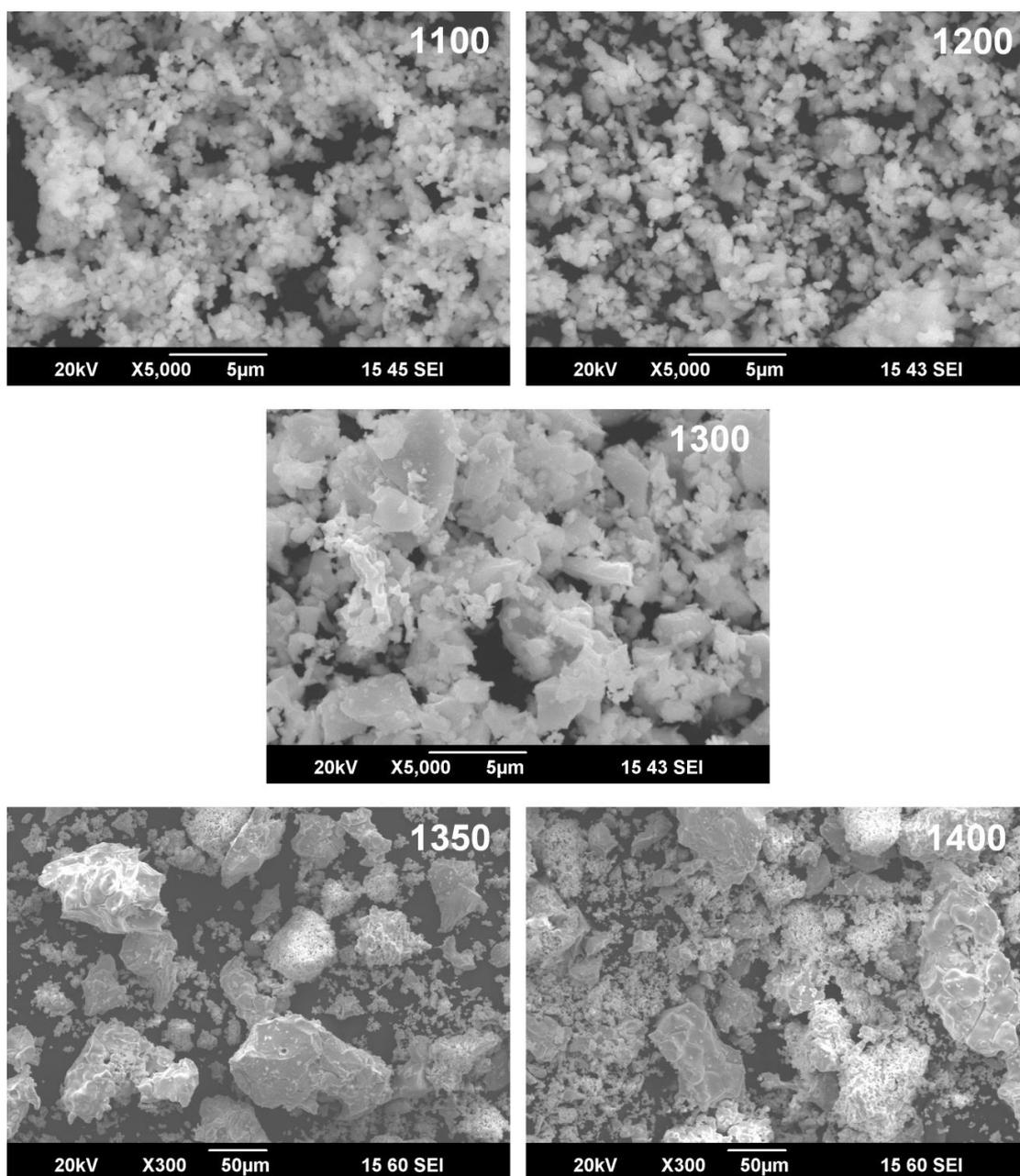


Рис. 3 – Морфология порошков, полученных из смеси BaCO_3 и TiO_2 в результате твердофазного синтеза при температуре 1100–1400°C

Синтез в среде сверхкритического водного флюида

Для синтеза BaTiO_3 в среде сверхкритического водного флюида (СКВФ) в качестве реагентов были использованы химически чистые BaO и TiO_2 в модификации рутила. Эквимольярные смеси исходных веществ были подвергнуты обработке в СКВФ при температуре 380 и 400°C и давлении 23,5 и 26,0 МПа, соответственно, в течение 20 ч. в реакторе периодического

действия. По результатам РФА, полное превращение реагентов при выбранной продолжительности процесса было достигнуто при 400°C и давлении 26 МПа. В образце, синтезированном при 380°C, присутствовали малые количества исходного TiO_2 , а также $BaCO_3$. Образцы, полученные в среде СКВФ, имеют схожую морфологию и состоят из округлых слабо агломерированных кристаллов (рис. 4). Определенный методом лазерной дифракции средний размер частиц $BaTiO_3$ (агломератов), полученного при 400°C, составил 1,5 мкм. Удельная поверхность порошка составила 7,6 м²/г.

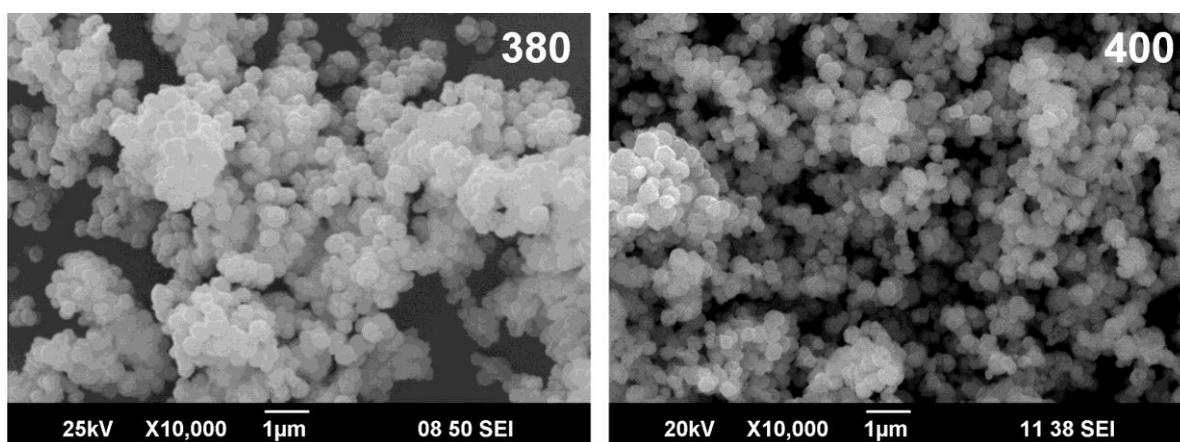


Рис. 4 – Морфология порошков, полученных из смеси BaO и TiO_2 в среде СКВФ при температуре 380–400°C и давлении 23,5–26,0 МПа

С помощью термического анализа установлено, что после синтеза в СКВФ при 400°C $BaTiO_3$ содержит 0,242 масс.% воды в адсорбированном состоянии и в виде гидроксильных групп в решетке. Ранее сообщалось, что гидротермальный синтез в докритической среде позволяет получить $BaTiO_3$ со средним содержанием воды около 1,5 масс.% [4]. Таким образом, благодаря использованию СКВФ как среды для синтеза $BaTiO_3$ удалось понизить эту величину на порядок.

Обсуждение результатов и выводы

На основании полученных данных можно заключить, что для твердофазного синтеза $BaTiO_3$ из выбранных реагентов оптимальной температурой является 1300°C. Понижение температуры синтеза не

позволяет достигнуть полного превращения реагентов, тогда как при более высокой температуре образуются крупные частицы, не активные к дальнейшему спеканию, и также возникают нежелательные примесные фазы.

Проведенное исследование позволило установить условия твердофазного синтеза и синтеза в среде СКВФ, позволяющие получить чистый однофазный BaTiO_3 . Особенности морфологии порошка, синтезированного твердофазным способом, указывают на необходимость дополнительной оптимизации условий синтеза, такой как проведение дополнительной механической обработки прекурсора или использование реагентов с более мелким размером частиц. В водном флюиде при 400°C и 26 МПа был изготовлен порошок, состав и морфологические свойства которого характеризуют его как качественное сырье для изготовления плотной керамики [9]. Такой порошок обладает преимуществом перед синтезированным твердофазным методом, поскольку имеет более мелкий размер частиц и более высокую удельную поверхность, что указывает на повышенную активность к спеканию.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания на тему «Разработка перспективного метода получения ультрадисперсного титаната бария (BaTiO_3) как основного компонента в производстве керамических конденсаторов» № 10.2729.2017 от 31 мая 2017 г. с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении» Московского Политеха (Номер для публикаций: 10.2729.2017/4.6).

Литература

[1] C. Pithan, D. Hennings, R. Waser. Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO_3 Powders for MLCC // Int. J. Appl. Ceram. Technol. -

2005. - №2. - С. 1–14.

[2] G. Philippot, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier. Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials // Adv. Powder Technol. - 2014. - №25. - С. 1415–1429.

[3] Y. Hakuta. Barium titanate nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. // Nanoparticle Technol. Handb. - Amsterdam: Elsevier, 2012. - С. 473–477.

[4] D.H. Yoon. Tetragonality of barium titanate powder for a ceramic capacitor application. // J. Ceram. Process. Res. - 2006. - №7. - С. 343–354.

[5] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai. Effect of water density on polymorph of BaTiO₃ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. // Mater. Lett. - 2005. - №59. - С. 1387–1390.

[6] G. Brunner. Hydrothermal and Supercritical Water Processes, Volume 5. / G. Brunner. - Amsterdam: Elsevier, 2014. - 604 с.

[7] S.S. Ryu, S.K. Lee, D.H. Yoon. Synthesis of fine Ca-doped BaTiO₃ powders by solid-state reaction method-Part I: Mechanical activation of starting materials. // J. Electroceramics. - 2007. - №18. - С. 243–250.

[8] A. C. Roy, D. Mohanta. Structural and ferroelectric properties of solid-state derived carbonate-free barium titanate (BaTiO₃) nanoscale particles. // Scr. Mater. - 2009. - №61. - С. 891–894.

[9] В.П. Тарасовский, А.А. Холодкова, М.Н. Данчевская, С.Г. Пономарев, А.А. Васин, А.Д. Смирнов. Некоторые технологические аспекты получения порошка и керамики на основе титаната бария. // Сборник докладов 10-го Международного симпозиума "Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка". Том 1. - Минск: "Беларуская навука", 2016. - 587 с.

УДК 666.9-16

Исследование физико-механических и термических свойств стронций-алюмосиликатной стеклокерамики, армированной частицами Si_3N_4 , полученной с применением золь-гель метода и искрового плазменного спекания

Чайникова А.С.¹, к.т.н.; Щеголева Н.Е.¹, к.т.н.; Модин С.Ю.¹; Акопян А.А.¹; Осин И.В.¹; Прокопченко М.С.¹; Гращенко Д.В.¹, к.т.н.

A.S. Chainikova, N.E. Shchegoleva, S.Y. Modin, A. A. Akopyan, I.V. Osin, M.S. Prokopchenko, D.V. Grashchenkov

anna-chanikova@mail.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

¹*Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

Аннотация:

С применением золь-гель метода и искрового плазменного спекания синтезированы порошки Sr-анортитовой стеклокерамики и композиционные материалы на ее основе. Изучено влияние химического состава и условий получения на процесс спекания, фазовый состав, структуру, термические и физико-механические свойства композитов.

Ключевые слова:

композиционные материалы, Sr-анортит, стеклокерамика, золь-гель, нитрид кремния, оксид гафния, искровое плазменное спекание.

Abstract:

Using sol-gel method and spark plasma sintering (SPS) the powders of Sr-anorthite glass-ceramics and composite materials on its basis are synthesized. The influence of chemical composition and synthesis conditions on the process of sintering, phase composition, structure, thermal and physico-mechanical properties of composites were studied.

Keywords:

composite, sol-gel, SPS

Введение

В последнее время, как в России, так и за рубежом возрос интерес к стеклокерамическим материалам стронцийлюмосиликатных составов. Обзор научно-технических и патентных данных [1–5] свидетельствует о перспективности применения этих видов ситаллов в качестве матриц высокотемпературных композиционных материалов (КМ) радиотехнического назначения, предназначенных для использования в авиационной и космической технике. Это связано с тем, что стронцийлюмосиликатные стекла имеют высокие температуры размягчения T_g (700–800 °С), а основная фаза, кристаллизующаяся в данной системе – моноклинный стронциевый анортит $SrAl_2Si_2O_8$, наряду с низкими значениями диэлектрических характеристик (ϵ и $tg\delta$), обладает высокой температурой плавления – 1650°С, повышенными механическими свойствами – $E=100$ ГПа, $\sigma_{изг.}=100–120$ МПа, и достаточно низким значением ТКЛР – $26-48 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ [6].

Наилучшими эксплуатационными свойствами характеризуется стронцийлюмосиликатная стеклокерамика стехиометрического состава стронциевого анортита ($SrO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), поскольку количество остаточной

стеклофазы, содержащейся в ней, сводится к минимуму. Однако получение такой стеклокерамики традиционными методами по стекольной или керамической технологиям требует реализации высоких температур. В связи с этим перспективно осуществление ее синтеза с применением золь-гель технологии, основными достоинствами которой является возможность получения материалов с нанокристаллической структурой при пониженных температурах.

Основной целью создания высокотемпературных КМ, то есть введения наполнителей в Sr-анортитовую стеклокерамику, является повышение ее трещиностойкости и прочности. Наибольший интерес среди наполнителей представляют частицы и нитевидные кристаллы нитрида кремния [7, 8]. В последнее время в Китае активно проводятся исследования в области синтеза композитов с барийалюмосиликатными стеклокристаллическими матрицами и дисперсными наполнителями на его основе. Так, авторами работы [7] показано, что критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{IC}) исходной BAS стеклокерамики повышается до $8,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при введении 70 мас.% зерен нитрида кремния. Данное значение K_{IC} является максимально-достигнутым к настоящему моменту при армировании стеклокерамической матрицы дисперсным наполнителем. В работе [8] использование 60 мас.% Si_3N_4 приводит к повышению значения K_{IC} BAS стеклокерамики до $7,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что на 270% больше по сравнению с исходной матрицей. При этом показано, что высокие механические свойства композитов обусловлены сложной бимодальной микроструктурой композита, обусловленной наличием одновременно крупных зерен $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, а также мелких и крупных зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Однако температура консолидации подобных материалов традиционными методами (обжиг без приложения давления, горячее прессование) высока (порядка 1800°C), а температура их эксплуатации

ограничена склонностью нитрида кремния к окислению кислородом воздуха при воздействии повышенных температур. Возможным способом решения первой проблемы является консолидация композитов методом искрового плазменного спекания, главным преимуществом которого является возможность снижения температуры и длительности термообработки. Решению второй проблемы может способствовать введение в состав КМ тугоплавких соединений, к числу которых относится оксид гафния.

Целью данного исследования являлось изучение влияния введения HfO_2 и Si_3N_4 , а также условий перемешивания исходных компонентов и метода обжига на процесс спекания, фазовый состав, структуру, термические и физико-механические свойства композиционных материалов на основе Sr-анортитовой стеклокерамики, полученных с применением золь-гель метода и искрового плазменного спекания.

Методика исследования

В качестве матрицы для синтеза КМ был выбран стехиометрический состав Sr-анортита ($\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, SA2S). Порошок SA2S синтезировали золь-гель методом с использованием элементарорганических и неорганических растворимых соединений кремния, алюминия и стронция. Исходные растворы готовили путем последовательного добавления компонентов. После завершения процессов гидролиза и поликонденсации гели подвергали сушке, кальцинации, высокотемпературной обработке и измельчению до дисперсности 4 мкм. В качестве наполнителей использовали смесь промышленных порошков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Композиты получали в двух сериях – с добавкой HfO_2 и без добавки.

Перемешивание исходных компонентов КМ осуществляли тремя различными способами: путем многократного просеивания через сито; путем совместного помола в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 1 и 5 часов.

Обжиг СККМ осуществляли методом искрового плазменного спекания на установке фирмы FCT (Германия) и горячего прессования на высокотемпературном прессе FCT HPW 400/500-2200-2500 PS/ВК фирмы FCT (Германия) в среде аргона.

В качестве основных методов исследования в работе использовали лазерную гранулометрию (Analysette 22 NanoTec, MicroTec, Fritsch), дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию (ДСК/ТГ, STA 449 C Jupiter, Netzsch), рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D/MAX-2500) и высокотемпературную дилатометрию с возможностью нагрева на воздухе и в среде аргона (дилатометры DIL 402 PC, DIL 402 C, Netzsch). Анализ микроструктуры материалов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (Jeol). Трещиностойкость и микротвердость определяли методом индентирования [9]. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания, прочность при четырехточечном изгибе определяли с применением испытательной машины Zwck.

Результаты эксперимента

Результаты лазерной гранулометрии порошков α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 и HfO_2 показали, что средние размеры их частиц составляют 4, 4 и 3 мкм, соответственно. Средний диаметр частиц в исходных смесях компонентов без совместного помола составил 4 мкм. Совместный помол в течение 1 и 5 часов не привел к значительному снижению их дисперсности. Средний диаметр частиц в смесях составил 4 и 2 мкм после 1 и 5 часов, соответственно.

Изучение кривых непрерывной усадки в процессе нагрева КМ показало, что введение нитрида кремния в стеклокерамику приводит к смещению интервала ее спекания в область более высоких температур (рис. 1). Консолидация композитов сопровождается усадкой порядка 8–15% в интервале 1200–>1800°C и происходит в две стадии, о чем свидетельствует

наличие двух максимумов на кривых скорости усадки образцов в областях температур 1530 –1540°C и 1660-1730°C. При температуре порядка 1600°C происходит замедление процесса спекания, что обусловлено полиморфным превращением α -Si₃N₄ в β -форму. Было установлено, что применение совместного помола приводит к интенсификации спекания на 1 стадии (рис. 2), а введение оксида гафния – на 2 стадии (рис. 1а).

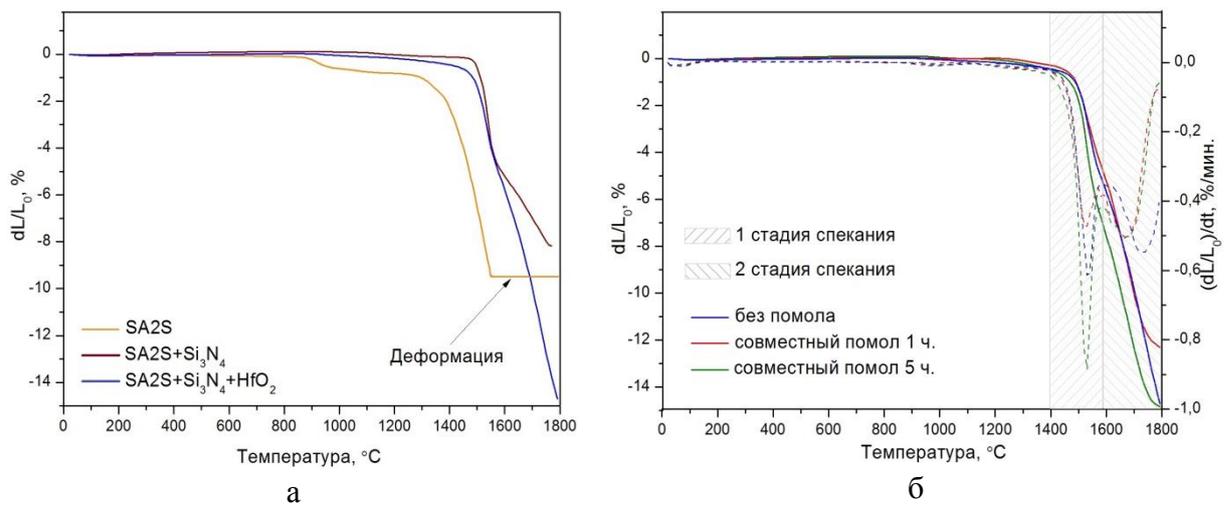


Рис. 1 – а – Кривые линейной усадки в процессе нагрева образцов Sr-анортитовой стеклокерамики и КМ на ее основе, полученных из смесей без совместного помола, б – кривые линейной усадки (сплошные линии) и ее скорости (пунктирные линии) в процессе нагрева образцов КМ с добавкой оксида гафния

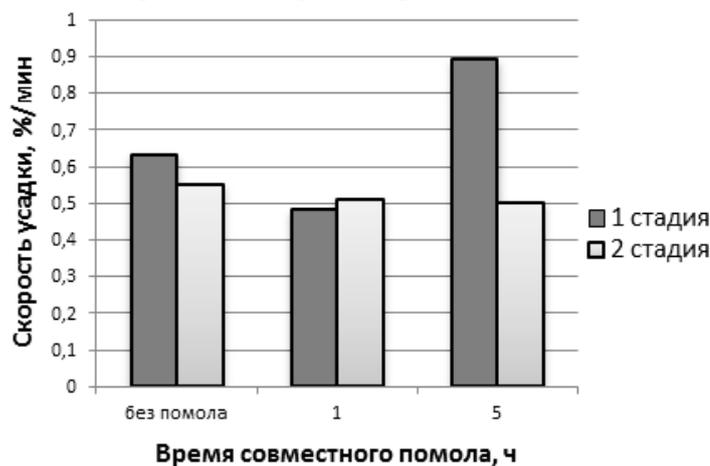


Рис. 2 – Зависимость максимальной скорости усадки на 1 и 2 стадиях спекания образцов КМ с добавкой оксида гафния от времени совместного помола

При переходе к горячему прессованию и искровому плазменному спеканию влияние присутствия оксида гафния и времени совместного помола нивелируется. Независимо от условий подготовки исходных смесей образцы

КМ с плотностью, близкой к теоретической (относительная плотность 96–98%), были получены путем горячего прессования при температуре 1600°C. Применение метода SPS позволило снизить температуру спекания всех смесей КМ до 1450°C, что на 350°C ниже, чем при традиционном обжиге. Фазовый состав материалов при этом также не зависел от времени совместного помола и характеризовался присутствием: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (монокл.), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. В образцах, содержащих оксид гафния, дополнительно присутствовали фазы $\alpha\text{-HfO}_2$ и $\gamma\text{-HfO}_2$.

На рисунке 3 показаны микрофотографии структуры КМ, полученных методом SPS. По результатам изучения снимков сканирующей электронной микроскопии, было установлено, что в структуре образцов КМ, полученных на основе смесей без совместного помола, присутствуют зерна $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с широким распределением по размерам: от 2 до 50 мкм, матрица стронциевого анортита и агрегаты игловидных частиц оксида гафния толщиной ~0,5 мкм и длиной до 5 мкм, имеющих граненую форму (рис. 4, в образцах с добавкой оксида гафния). С увеличением времени совместного помола исходных смесей наблюдается некоторое снижение размера зерен нитрида кремния и сужение их распределения по размерам, а также дезагрегация частиц оксида гафния и более равномерное их распределение в объеме КМ.

Изучение физико-механических свойств образцов (таблица 1) показало, что введение нитрида кремния приводит к повышению прочности при изгибе, микротвердости и трещиностойкости стеклокерамики. Критический коэффициент интенсивности напряжений матрицы (K_{Ic}) возрастает более, чем в 2 раза.

Установлено, что совместный помол и присутствие оксида гафния не оказывают значительного влияния на прочность и микротвердость КМ. Однако при увеличении времени совместного помола снижается

трещиностойкость композитов. Это может быть обусловлено тем, что согласно данным сканирующей электронной микроскопии для образцов КМ, полученных после перемешивания путем совместного измельчения исходных компонентов, наблюдается уменьшение размера зерен нитрида кремния и сужение их распределения по размерам. Другими словами сложная бимодальная микроструктура композитов, аналогичная структуре материалов, полученных в работе [13] становится более равномерной, что приводит к снижению их трещиностойкости.

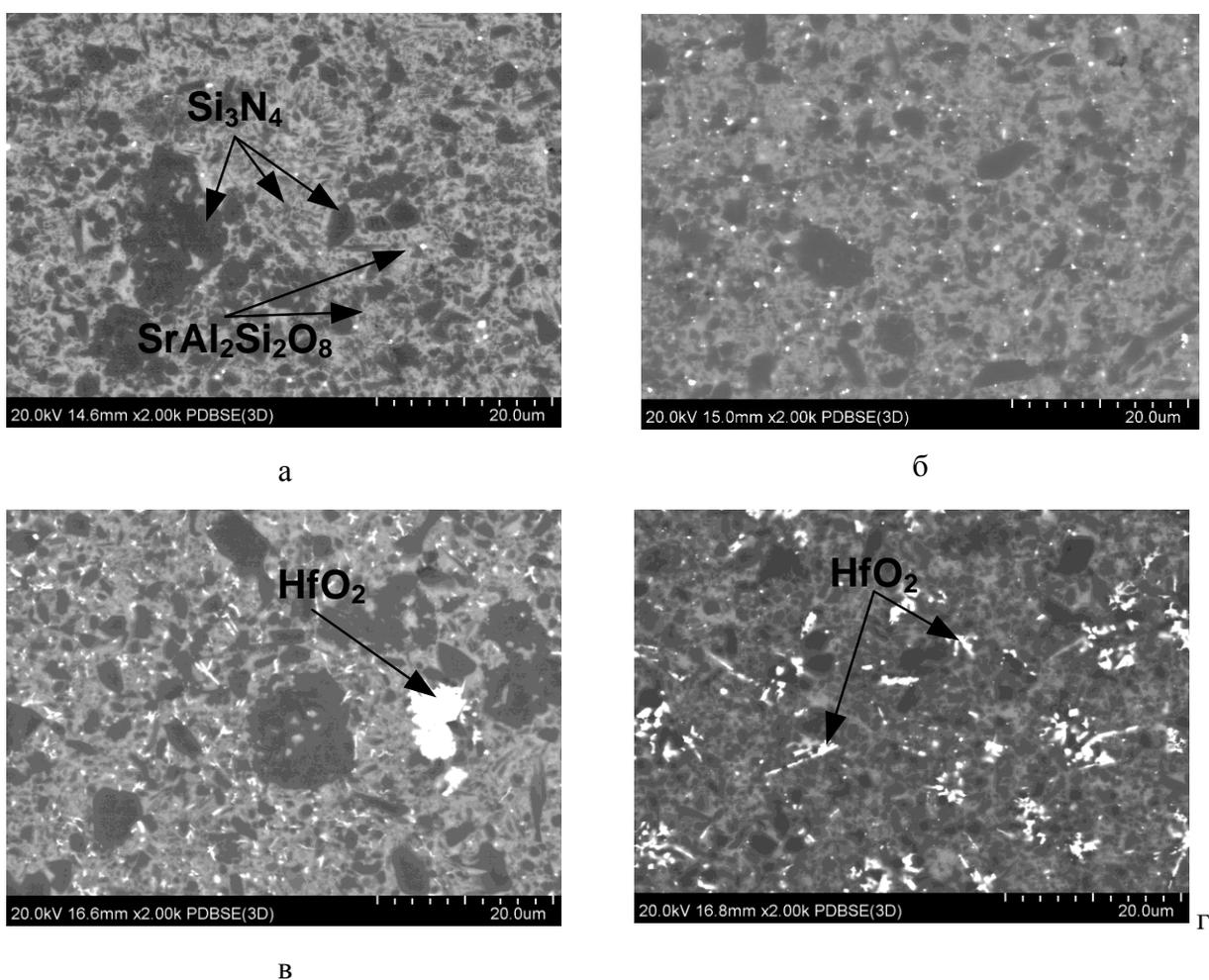


Рис. 3 – Снимки сканирующей электронной микроскопии шлифов образцов КМ:
а – SA2S+Si₃N₄ (без совместного помола), б – SA2S+Si₃N₄ (совместный помол 5 ч.),
в – SA2S+Si₃N₄+HfO₂ (без совместного помола), г – SA2S+Si₃N₄+HfO₂ (совместный помол 5 ч.)

Таблица 1

Физико-механические и термические свойства образцов КМ

Образец	$\rho_{\text{отн.}}$, %	$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа	Hv, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	ТКЛР · 10 ⁷ , К ⁻¹	T _{раб.} , °С
SA2S	99	110±10	11±1	2,6±0,1	50 (20-1450°С)	1450
SA2S+Si ₃ N ₄ без помола	97	210±10	13±1	5,3±0,1	60 (20-1250°С)	1250
SA2S+Si ₃ N ₄ помол 1 ч.	96	210±10	13±1	5,3±0,1	59 (20-1250°С)	1250
SA2S+Si ₃ N ₄ помол 5 ч.	98	210±10	13±1	4,7±0,1	58 (20-1250°С)	1250
SA2S+Si ₃ N ₄ +HfO ₂ без помола	96	210±10	13±1	5,4±0,1	52 (20-1340°С)	1340
SA2S+Si ₃ N ₄ +HfO ₂ помол 1 ч.	96	210±10	13±1	4,8±0,1	52 (20-1340°С)	1340
SA2S+Si ₃ N ₄ +HfO ₂ помол 5 ч.	97	210±10	13±1	4,8±0,1	50 (20-1380°С)	1380

Изучение термических свойств композитов показало, что армирование нитридом кремния приводит к снижению температуры эксплуатации стеклокерамики на 200°С, ввиду его низкой окислительной стойкости. Однако модифицирование оксидом гафния позволяет повысить рабочие температуры КМ до 1340–1380°С (таблица 1). Это подтверждается результатами изучения образцов методами ДСК/ТГ. Так, образцы, полученные на основе смесей с добавкой оксида гафния, характеризуются практически в четыре раза меньшим приростом массы в результате окисления, чем образцы без добавки (рисунок 4).

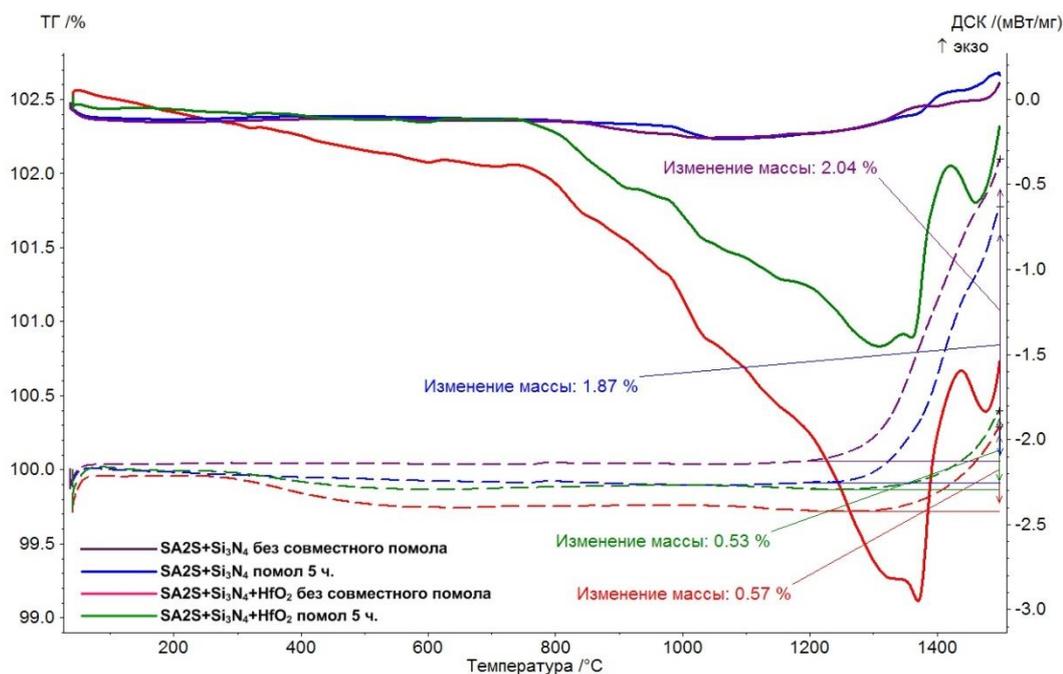


Рис. 4 – Результаты ДСК (сплошные линии) и ТГ (пунктирные линии) образцов КМ

Повышению окислительной стойкости дополнительно способствует увеличение степени равномерности микроструктуры КМ в результате совместного измельчения их исходных смесей. Об этом свидетельствуют результаты дилатометрического исследования. Так, термический коэффициент линейного расширения образцов, содержащих HfO_2 полученных на основе измельченных в течение 5 ч. смесей стабилен вплоть до температуры 1380°C , что на 40°C выше, чем для образцов на основе смесей без помола и после помола в течение 1 ч (таблица 1).

Заключение

Таким образом, в результате проделанной работы:

- синтезированы СККМ на основе Sr-анортитовой стеклокерамики, полученной золь-гель методом и порошков HfO_2 , α - и β - Si_3N_4 с плотностью, близкой к теоретической, с применением методов горячего прессования и SPS;

- изучено влияние введения оксида гафния и условий подготовки исходных смесей КМ на процесс их спекания, фазовый состав и структуру. Установлено, что спекание КМ, происходит в интервале температур 1200- >1800°C в две стадии и сопровождается усадкой порядка 8–15%. Установлено, что применение совместного помола и введение оксида гафния приводит к интенсификации спекания при консолидации материалов методом традиционного обжига без приложения давления, однако не оказывает влияния при использовании методов SPS и горячего прессования;
- показано, что применение метода SPS приводит к смещению процесса спекания композитов в область более низких температур (на 350°C) по сравнению с традиционным обжигом или горячим прессованием;
- выявлено, что совместный помол исходных смесей СККМ, не зависимо от его времени, не оказывает влияния на процессы фазообразования. Фазовый состав материалов при этом представлен: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (монокл.), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, а также оксидом гафния в моноклинной ($\alpha\text{-HfO}_2$) и ГЦК ($\gamma\text{-HfO}_2$) модификациях (в образцах с добавкой (HfO_2));
- установлено, что увеличение времени совместного помола исходных смесей КМ приводит к снижению размера зерен нитридов кремния и сужению их распределения по размерам, а также дезагрегации частиц оксида гафния и более равномерному их распределению в объеме КМ, что приводит к снижению трещиностойкости материалов, но способствует некоторому повышению их окислительной стойкости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 16-33-00878.

Литература

1. Beall G.H. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates // J. of the European Ceramic Society. 2009. № 29. P. 1211–1219.
2. Refractory glass ceramics. Patent 2009/0056380A1 US. № 11/895847; filed 28.08.07; pub. date 05.03.09, 5 p.
3. Bansal N.P. Fiber-Reinforced Strontium Aluminosilicate Glass-Ceramic Composites // J. of Materials Research. 1997. № 12. V. 3. p. 745-753.
4. Ye F., Liu L., Wang Y., Zhou Y., Peng B., Meng Q. Preparation and mechanical properties of carbon nanotube reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic composites// Scripta Materialia. 2006. № 55. P. 911–914.
5. Liu L., Ye F., Zhou Y., Zhang Z. Microstructure compatibility and its effect on the mechanical properties of the a-SiC/b-Si₃N₄ co-reinforced barium aluminosilicate glass ceramic matrix composites // Scripta Materialia. 2010. № 63. P. 166–169.
6. Sung Y.M., Kim S. Sintering and crystallization of off-stoichiometric SrO·Al₂O₃·2SiO₂ glasses // J. of Materials Science. 2000. № 35. P. 4293–4299.
7. Ye F., Liu L., Zhang J., Meng Q. Synthesis of 30 wt%BAS/Si₃N₄ composite by spark plasma sintering // Composites Science and Technology. 2008. № 68. P. 1073–1079.
8. Ye F., Liu L., Zhang J., Iwasa M., Su C.-L. Synthesis of silicon nitride-barium aluminosilicate self-reinforced ceramic composite by a two-step pressureless sintering // Composites Science and Technology. 2005. № 65. P. 2233–2239.
9. Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics // J. Mater. Sci. Lett. 1983. V. 2. p. 221–223.

УДК 669.18:620.18

Микроструктура низкоуглеродистых трубных доперитектических сталей групп прочности X42-X70

Чубуков М.Ю.¹, к.т.н.; Руцкий Д.В.¹, Зюбан Н.А.¹, д.т.н.;

Усков Д.П.²; Кофтунов Е.Р.¹

M.Yu. Chubukov¹, D.V. Rutskiy¹, N.A. Zuyban¹,

D.P. Uskov², E.R. Koftunov¹

tecmat@vstu.ru; UskovDP@vtz.ru

¹ *Волгоградский государственный технический университет*

² *АО «Волжский трубный завод»*

Аннотация:

Представлены результаты исследования особенностей строения микроструктуры и карбидной фазы в низкоуглеродистых доперитектических и перитектических марках сталей, используемых для производства бесшовных труб.

Ключевые слова:

доперитектические стали, микроструктура, карбидная фаза.

Abstract:

The results of a study of the structural features of the microstructure and the carbide phase in low-carbon pre-peritectic and peritectic grades of steels used for the production of seamless pipes are presented.

Keywords:

pre-peritectic steels, microstructure, carbide phase.

В условиях жесткой рыночной конкуренции актуальными остаются вопросы по повышению уровня эксплуатационных характеристик бесшовных труб, используемых для строительства магистральных трубопроводов. Для производства подавляющего большинства бесшовных труб групп прочности Х42-Х80 используются марки сталей типа 10Г2ФБ, 13ГФА, 12Г2ФБ, 15ГБА и т.д., претерпевающие перитектическое превращение при кристаллизации. Бесшовные трубы из указанных сталей обладают требуемым комплексом свойств, однако, имеют ряд недостатков, связанных с низким качеством поверхности готовых изделий вследствие претерпевания перитектической реакции при кристаллизации [1], а также недостаточно высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

На настоящий момент одним из новых направлений в производстве бесшовных труб является применение доперитектических марок сталей типа 08Г2БМ, 06Г2ФБА и 06Г2ФБМ, позволяющих повысить уровень эксплуатационных характеристик продукции.

Авторами в работах [1, 2, 3] подробно рассмотрено влияние различных факторов на эксплуатационные характеристики низкоуглеродистых марок сталей. При этом, результаты исследований авторов сводятся к необходимости обеспечения заданной ультрамелкодисперсной микроструктуры труб.

В настоящее время проводится достаточно много работ по оптимизации технологии производства бесшовных труб в части подбора оптимальных химических составов сталей и технологии их производства [4, 5] с целью повышения уровня эксплуатационных характеристик.

Целью работы являлось исследование особенностей строения микроструктуры и морфологии карбидной фазы в низкоуглеродистых

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

доперитектических и перитектических марках сталей, используемых для производства бесшовных труб.

Объектом исследования являлись бесшовные трубы размером $\text{Ø}426 \times 18 \div 24 \text{ мм}$ из сталей 06ГФБА, 06ГФБМ и 10ГФБЮ. Трубы подвергались горячей прокатке на стане поперечно-винтовой прокатки ТПА 159-426 и последующей улучшающей термообработке. Для проведения исследований от труб вырезались микрошлифы для проведения исследований. Металлографические исследования проводились с использованием оптического микроскопа (МЕТАМ ЛВ-41) и электронного сканирующего микроскопа FEI Versa 3D. Рентгеноструктурный анализ поверхностных слоев, осуществлялся в медном излучении на дифрактометре ДРОН – 3. Микроструктура труб из рассматриваемых марок сталей приведена на рисунке 1.

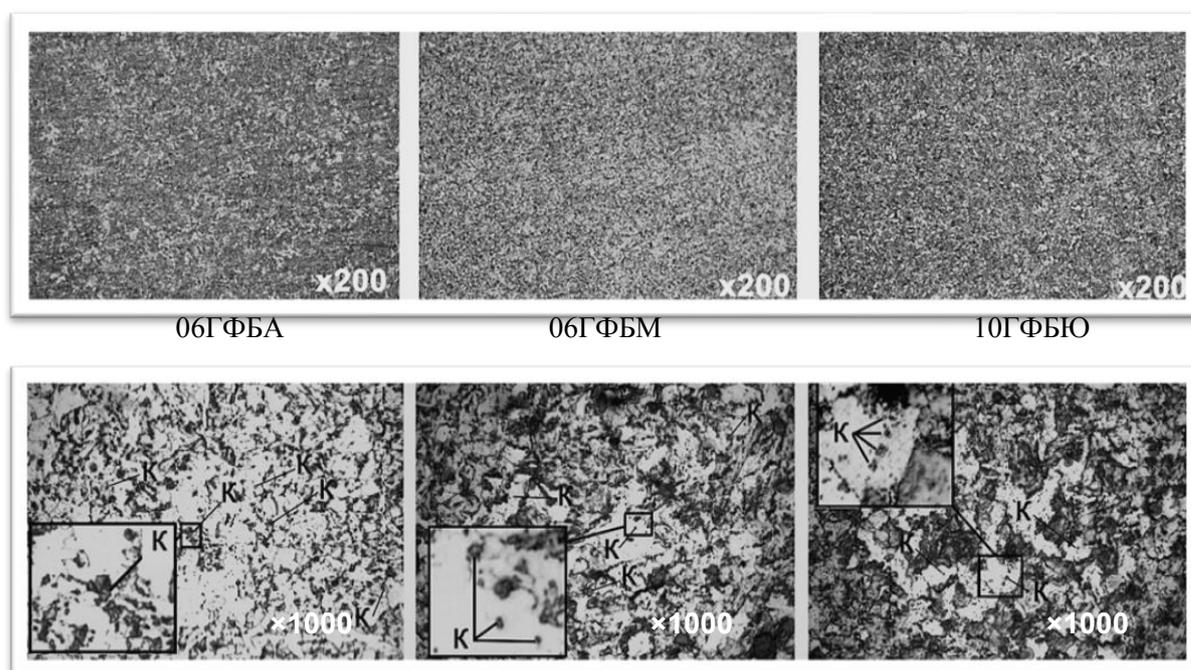


Рис. 1 – Микроструктура исследуемых сталей

Микроструктура исследуемых марок сталей представляет собой низкоуглеродистый зернистый сорбит с участками бейнита в ферритной

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

матрице. Следует отметить, что в сталях типа 06ГФБА и 06ГФБМ по сравнению со сталью 10ГФБЮ меняется количественное соотношение фаз феррит/бейнит в сторону снижения бейнита в сталях с более низким содержанием углерода. Кроме того, отмечается более равномерное распределение карбидной фазы в сталях типа 06ГФБА и 06ГФБМ, что обеспечивается системой легирования, включающей микролегирующие компоненты такие как ванадий и ниобий.

Дополнительно были произведены замеры микротвердости по Виккерсу при нагрузке 50 г. и увеличении $\times 350$ исследуемых образцов (таблица 1).

Таблица 1

Результаты замеров микротвёрдости по Виккерсу (нагрузка 50 г)

Микротвердость $HV_{0,05}$					
06ГФБМ		06ГФБА		10ГФБЮ	
Диагональ отпечатка	Микротвердость	Диагональ отпечатка	Микротвердость	Диагональ отпечатка	Микротвердость
61	260	67	214	60	262
67	214	62	252	64	236
61	260	68	208	69	203
63	244	64	236	63	244
60	262	65	228	63	244
62	252	67	214	62	252
61	260	70	197	64	236
63	244	67	214	68	208
62	252	64	236	68	208
64	236	66	221	64	236
Среднее	248,4	Среднее	222	Среднее	232,9

Измерение микротвердости показало, что в стали 06ГФБМ микротвердость на 11% выше, чем в стали 06ГФБА и на 6,0 % выше, чем в стали 10ГФБЮ. Данный факт объясняется тем, что сталь 06ГФБМ дополнительно легирована молибденом, обеспечивающим в совокупности с марганцем легирование твердого раствора и его упрочнение.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Анализ микроструктуры с использованием оптической и электронной микроскопии (см. рисунок 2) показал, что в рассматриваемых сталях присутствуют мелкодисперсные карбиды, расположенные в центре и по границам зерна. В стали 06ГФБМ наличие молибдена в количестве до 0,12%, способствует увеличению содержания специальных карбидов, выделившихся из твердого раствора в процессе проведения термообработки. В стали 10ГФБЮ также наблюдается большее содержание карбидов большего размера.

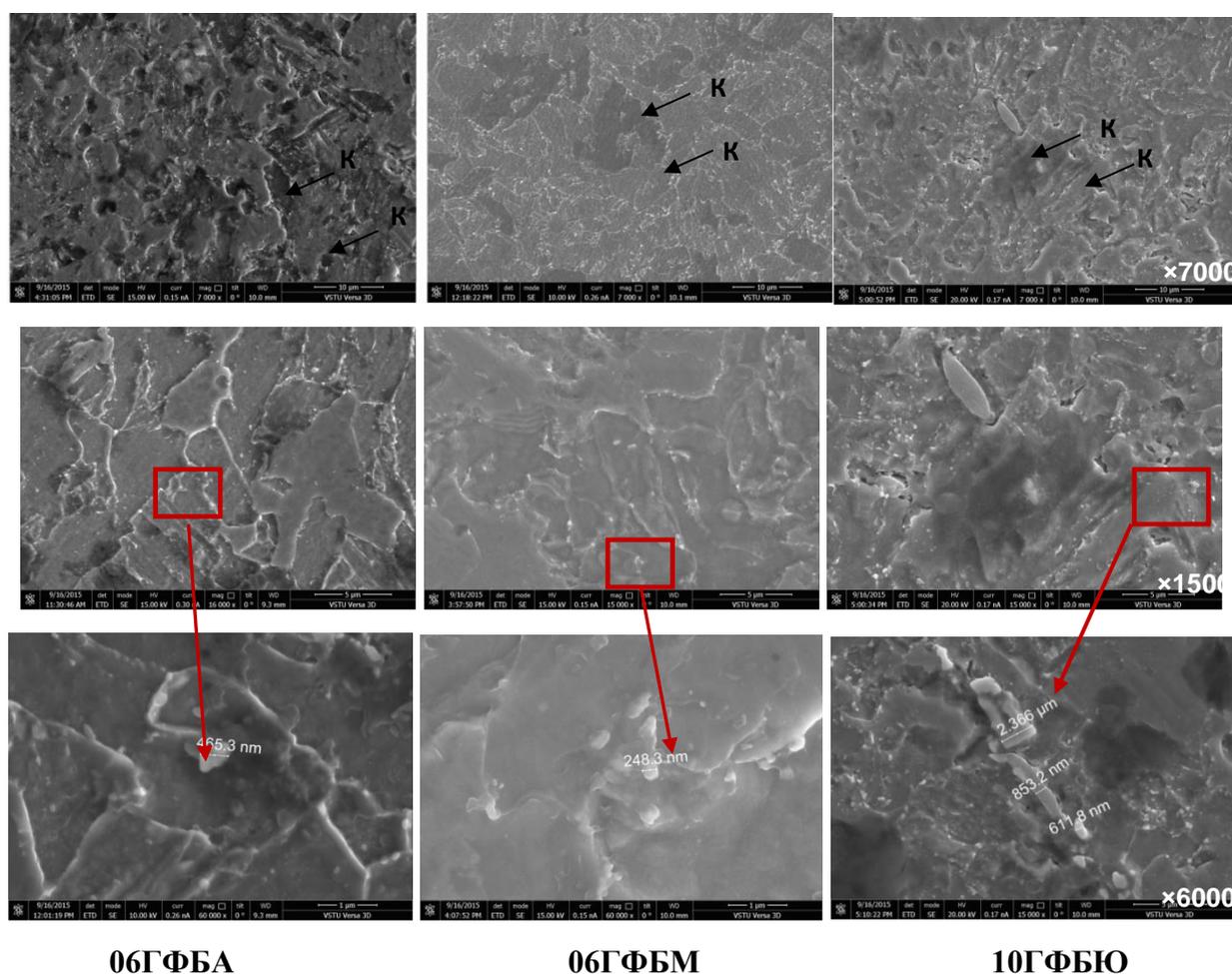


Рис. 2 – Расположение и размер карбидной фазы

Карбиды в рассматриваемых сталях располагаются преимущественно в центре зерен. В стали 06ГФА средний размер карбидов составляет 460 – 470 нм, 06ГФБМ в среднем 240 – 250 нм. В стали 10ГФБЮ большее содержание

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

углерода (0,12%) способствует увеличению содержания карбидов, а также их росту. В стали 10ГФБЮ размер карбидов составляет в среднем 1,0 – 2,0 мкм (см. рисунок 2).

Поэлементный химический состав карбидов в исследуемых сталях приведен на рисунке 3.

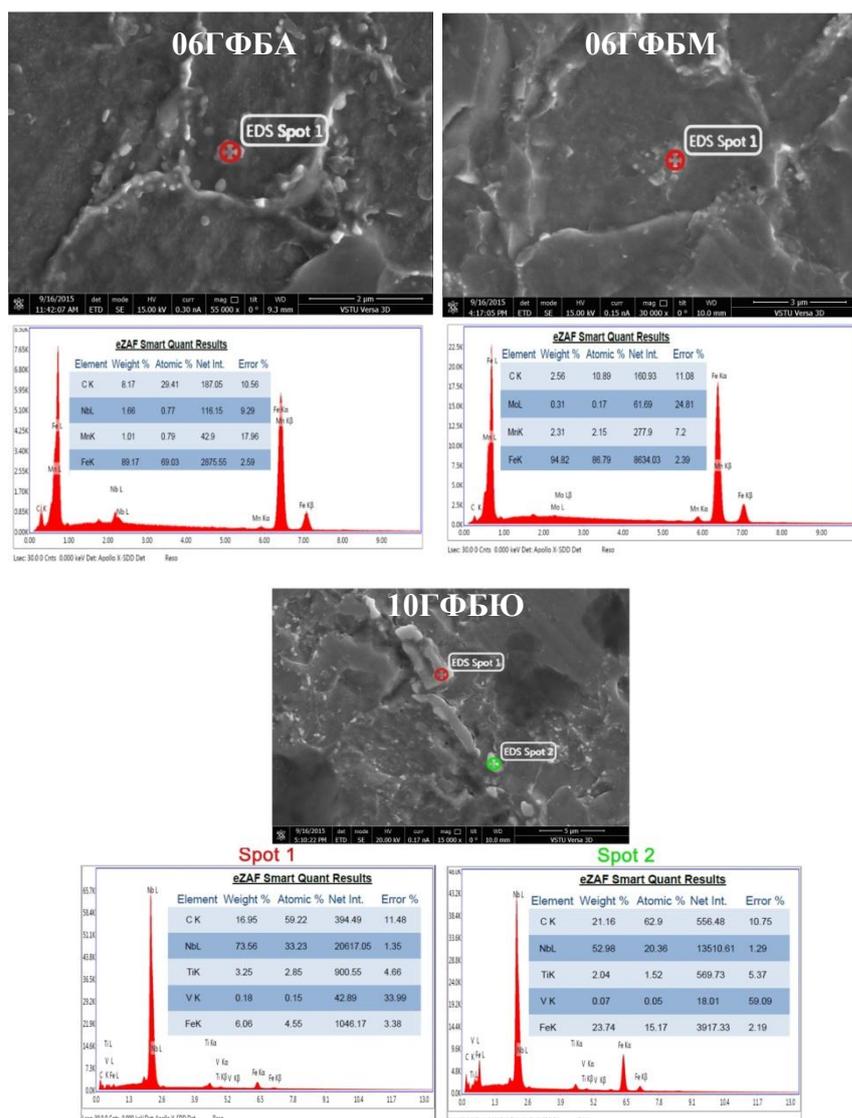


Рис. 3 – Химический состав карбидов

При определении химического состава карбидов в сталях 06ГФБА и 06ГФБМ высокая погрешность измерений вызвана небольшим размером карбидной фазы. Содержание Nb, Mo и C искажается большим («фоновым»)

содержанием Fe из матрицы. Данные частицы можно отнести к карбидам Nb и Mn в стали 06ГФБА и к карбидам Nb, Mn и Mo в стали 06ГФБМ.

Химический анализ карбидов в стали 10ГФБЮ показал наличие карбида Nb, имеющего размеры от 1,0 до 2,0 мкм.

Выводы и рекомендации

По результатам проведенного сравнительного исследования доперитектических марок сталей установлено, что сталь 06ГФБМ имеет более мелкодисперсные карбиды, в 2 раза меньшие, чем в стали 06ГФБА и в 3–5 раз меньше, чем в стали 10ГФБЮ. В совокупности с их более равномерным распределением, повышается уровень механических и эксплуатационных характеристик. Это подтверждают и более высокие значения микротвердости структурных составляющих. В данном случае, повысить дисперсность карбидной фазы удалось благодаря комплексному легированию тремя элементами:

- ниобием, выделяющимся в виде дисперсных карбидов и нитридов при температурах 1100–1300°C, которые в дальнейшем практически не растворяются и служат центрами зарождения зерен, что обеспечивает получение в конечной структуре наследственной мелкозернистости;

- ванадием, выделяющимся в виде карбидов в диапазоне температур 600–820°C, заменяющих цементитные пластинки при отпуске, что, в свою очередь, повышает прочностные и вязкопластичные свойства;

- молибденом, выделяющимся также в виде сложных комплексных карбидов при температурах 600–825°C, позволяющих сдерживать рост карбидной фазы, увеличить их дисперсность при отпуске. Необходимо отметить, что получение мелкодисперсных комплексных карбидов возможно только в низкоуглеродистых сталях типа 06ГФБМ/06ГФБА, так как большее содержание углерода в стали (10ГФБЮ) способствует росту и коагуляции карбидной фазы.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования доперитектических марок сталей типа 06ГФБА и 06ГФБМ для производства бесшовных труб.

Литература

1. Чичкарев Е.А. Повышение качества непрерывнолитых заготовок из перетектических марок стали за счет совершенствования технологии разлива / Федосов А.В., Назаренко Н.В., ПГТУ, Исаев О.Б., Кислица В.В., ПАО «МК «Азовсталь».

2. Vicent Guyot, J.F. Martin, A. Ruelle e.a. / Control of surface Quality of 0,08%<C<0,12% Steel Slabs in Continuous Casting //ISIJ International, Vol. 36. – 1996. – Supplement, P. S227-S230.

3. Смирнов М.А. Исследование склонности низкоуглеродистых трубных сталей к проявлению эффекта Баушингера / О.В. Варнак, А.А. Жукова, А.Н. Мальцева, С.В. Рушин, А.М. Ахмедьянов // Деформация и разрушение металлов. – 2015. - №10. – С. 14–20.

4. Уткин И.Ю. Освоение новой композиции легирования стали для производства линейных труб классов прочности К52-К55 / Усков Д.П., Франтов И.И., Лонгинов А.М., Мозговой А.В., Домов Д. В. // Металлург. – 2015. - №11. – С. 105–109.

5. Хотин В.А. Влияние термообработки на механические свойства сталей типа 08Г2МБ с ультрадисперсной структурой / В.М. Фарбер, О.В. Селиванова, О.Н. Полухина // Производство проката. – 2017. - №2. – С.20–25.

УДК 678.049:541.126

Керамообразующие полимерные прекурсоры для керамоматричных композиционных материалов

Шестаков А.М.¹, к.х.н.; Хасков М.А.¹, к.х.н.;

Швец Н.И.¹, к.т.н.

Shestakov Alexey Mikhaylovich; Khaskov Maxim Alexandrovich;

Shvets Natalya Ivanovna

alexej-85@mail.ru, khaskovma@viam.ru, shvecni@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

¹*Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation material», State research center of the Russian Federation (FSUE «VIAM»)*

Аннотация:

Показано, что применение полиреакционноспособных кремнийорганических и органических соединений позволяет проводить процесс отверждения поликарбосилановых связующих в инертной среде. На основании результатов исследования, проведенного с привлечением методов термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА) и экстракции, установлено, что отвержденные связующие являются продуктами взаимодействия исходных компонентов. Дальнейший пиролиз приводит к

образованию неорганических матриц, выход которых в 1,3 раза выше, чем выход пиролизатов исходных компонентов.

Ключевые слова:

керамообразующие прекурсоры, поликарбосилан, олигосилазан, олигоэфиракрилат, 2,2'-диаллилбисфенол, отверждение, пиролиз, керамическая матрица, аморфный карбид кремния.

Annotation:

It was shown that application of some silicon organic and organic compounds allows carrying out of curing bindings in the inert environment. On the base of results the research which has been carried out with attraction of methods of the thermogravimetric analysis (TGA), the differential scanning calorimetry (DSK), the X-ray analysis (RFA) and extractions, it is established that cured bindings are products of interaction of initial components. Further pyrolysis leads to formation of the inorganic matrixes, which yield in 1,3 times above, than yield of initial components.

Key words:

ceramic precursors, polycarbosilane, oligosilazane, cure, pyrolysis, ceramic matrixes, amorphous silicon carbide

Развитие рынка керамических SiC-матричных композиционных материалов (ККМ) показывает, что такие материалы наряду с замещением традиционной монолитной керамики и металлов, обладая принципиально новыми уникальными возможностями, осваивают новые области применения в сверхэкстремальных силовых, температурных, эрозионных, радиационных и химических условиях. Производство ККМ составляет примерно 4% от всего рынка керамических изделий и ежегодно увеличивается на 8–10% [1–3].

Накопленный зарубежный и в малой степени отечественный опыт показывают, что реальную перспективу практического применения для

указанных целей имеют ККМ типа SiC_m/C_f , $\text{SiC}_m/\text{SiC}_f$ [4, 5]. Основным методом получения композитов с карбидокремниевой матрицей в этих случаях является получение SiC из полимерного прекурсора. Он основан на пропитке армирующего наполнителя кремнийорганическими полимерами с последующими формованием (отверждением) детали по полимерной технологии и высокотемпературным пиролизом. Это позволяет получать керамические материалы различного состава SiC_m/C_f , $\text{SiC}_m/\text{SiC}_f$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{C}_f$, а изделия из них сложных геометрических форм и значительных габаритов.

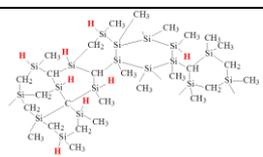
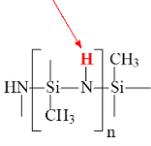
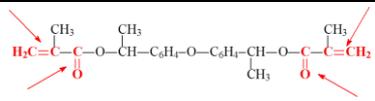
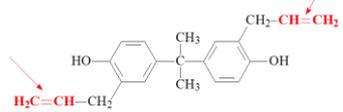
Для получения керамических матриц могут быть использованы любые кремнийорганические полимеры разветвленного и циклолинейного строения [6]. При этом выход и состав образующихся неорганических остатков определяются природой исходного полимера и средой пиролиза.

Одним из ключевых моментов, определяющих пригодность полимера для получения керамики и ее конечные свойства, является его способность к образованию высокого выхода керамического остатка.

Наиболее близки по стехиометрическому составу к карбиду кремния поликарбосиланы (ПКС) – кремнийорганические олигомеры с чередующимися атомами кремния и углерода в молекулах, имеющих циклолинейное строение, табл. 1 [7, 8].

Таблица 1

Компоненты керамообразующих композиций

№ п/п	Марка	Формула	Функциональный состав
	Поликарбосилан		$\equiv\text{Si-H}$ гр. - 0,9-1,0% мас.
I	Олигосилазан		$\equiv\text{Si-H}$ гр. - 0,9-1,0% мас. N – 14 % мас.
II	Олигоэфиракрилат		-C=CH ₂ гр. - 0,6% мол.
III	Диаллилбисфенол А		-CH=CH ₂ гр. - 1,2% мол.

Докладываемая работа была посвящена разработке полимерных связующих – прекурсоров для получения керамоматричных композиционных материалов на основе поликарбосилана российского производства, синтез которого был разработан в АО «ГНИИХТЭОС».

Основные характеристики поликарбосилана «ПКС-М», специально разработанного для получения керамических матриц, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства поликарбосилана «ПКС-М» (ТУ 2257-040-00209013-2004)

Показатель		Нормы
Содержание кремния, % мас.		48 – 50
Содержание водорода у атома кремния, %		0,6 – 0,8
Увеличение массы при нагревании на воздухе до 200°C, %		не менее 12
Температура, °С	размягчения	180 – 225
	каплепадения	200 – 325

Важное условие проведения отверждения и пиролиза поликарбосилана (ПКС) – бескислородная среда, поскольку окислительное отверждение и последующий пиролиз приводят к накоплению в керамической матрице до 12% кислорода [7]. В этом случае реакции карботермического восстановления, протекающие в матрице при 1100–1300°C, сопровождаются увеличением пористости и снижением прочности ККМ.

Для отверждения поликарбосилана в инертной среде применяются сшивающие агенты, являющиеся источниками свободных радикалов (главным образом перекисные соединения), УФ- и электронное облучение, соединения переходных металлов [9].

Процесс последующей термической деструкции керамообразующего полимера с образованием керамической матрицы сопровождается значительной усадкой и частичным спеканием матрицы с армирующим наполнителем. Для преодоления усадочных явлений в связующее вводят порошкообразные тугоплавкие наполнители, а для предотвращения спекания на армирующий наполнитель наносят защитные разделительные покрытия [10–12].

Высокая вязкость суспензий керамообразующего связующего с порошкообразным наполнителем, высокая температура плавления и отверждения поликарбосиланов приводят к неравномерности пропитки

армирующего наполнителя, затрудняют прессование предкерамического материала и снижают уровень прочностных характеристик ККМ.

Для комплексного решения перечисленных проблем была исследована возможность применения в качестве отверждающих агентов определенных полиреакционноспособных органических или элементоорганических соединений (табл. 1, I-III), которые должны удовлетворять следующим требованиям:

- совмещаться с поликарбосиланом в органическом растворителе; иметь разветвленное или циклолинейное строение молекул и содержать активные группы, вступающие во взаимодействие с поликарбосиланом в бескислородной среде;
- обладать хорошей смачивающей способностью, обеспечивающей равномерное распределение матрицы в композиционном материале и предотвращающей в дальнейшем спекание образующейся керамической матрицы с наполнителем за счет образования защитного покрытия на нем;
- не снижать выход керамических продуктов при пиролизе образующихся блоксополимеров.

Исследована возможность получения полимерных керамообразующих прекурсоров на основе поликарбосилана и реакционноспособных соединений: олигосилазана (ПКСЗ-21), олигоэфиракрилата (ПКСР-3) и 2,2'-диаллилбисфенола А (ПКСД-41) [13, 14]. Установлено, что перечисленные соединения в составе поликарбосилановых связующих выполняют функции как отвердителей, поскольку обеспечивают отверждение в отсутствие кислорода при 150–350°C, так и модификаторов. На основании результатов исследования, проведенного с привлечением методов термогравиметрического анализа (ТГА), рис. 1, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рис. 2, рентгенофазового анализа (РФА), рис. 3 и экстракции, установлено, что отвержденные связующие являются

продуктами взаимодействия исходных компонентов. Пиролиз образующихся сшитых сополимеров в аргоне приводит к образованию неорганических матриц, выход которых в 1,3 раза выше, чем выход пиролизатов исходных компонентов.

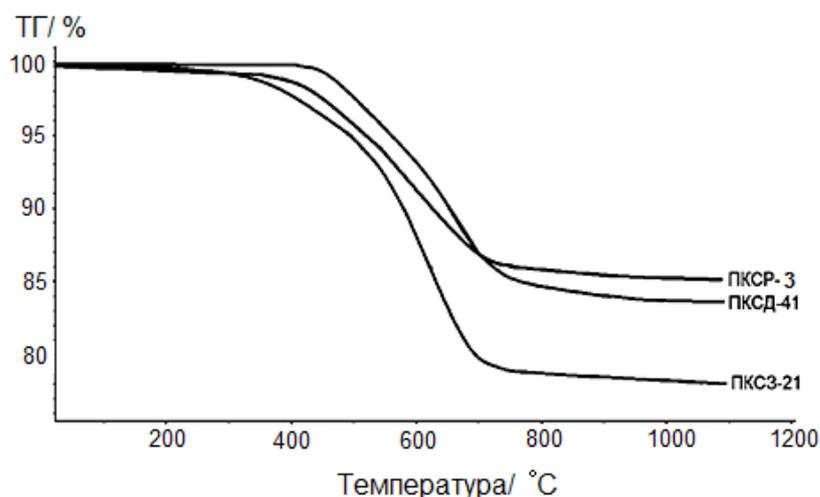


Рис. 1 – Кривые ТГА керамообразующих композиций на основе поликарбосилана и реакционноспособных соединений в аргоне

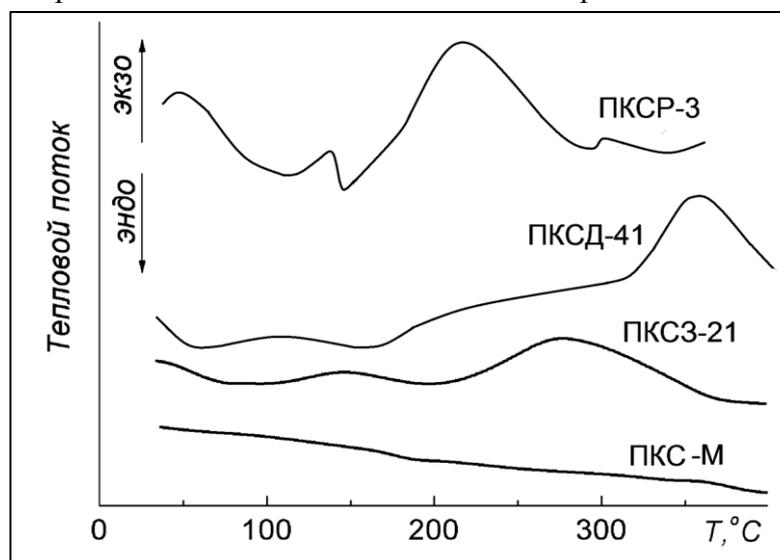


Рис. 2 – Кривые ДСК керамообразующих композиций на основе поликарбосилана и реакционноспособных соединений в аргоне

Анализ элементного состава исходных связующих, продуктов их отверждения и пиролиза (табл. 3), показал, что отверждённые сополимеры содержат от 2,6 до 5,6% мас. кислорода, количество которого практически не изменяется при последующем пиролизе.

Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход

Следует отметить, что содержание в составе получаемой керамики углерода в зависимости от применяемого отвердителя в 1,2–2,6 раза превышает стехиометрическое соотношение углерода к кремнию. Характер изменения элементного состава поликарбосилановых связующих в процессе технологических переделов свидетельствует о том, что соотношение N/Si (в случае применения олигосилазана) при этом изменяется незначительно и остается на уровне 0,29. Соотношения C/Si и H/C практически не изменяются при отверждении. Существенное снижение в результате пиролиза соотношения H/C при довольно умеренном снижении содержания углерода (соотношения C/Si) свидетельствует о вероятном образовании в матрице наряду с карбидом кремния продуктов уплотнения избытка углерода.

Таблица 3

Изменение элементного состава при отверждении и пиролизе

Состояние связующего	Олигосилазан				Олигоэфиракрилат			Диаллилбисфенол А		
	О, % мас.	C/Si	N/Si	H/C	О, % мас.	C/Si	H/C	О, % мас.	C/Si	H/C
Исходное	2,0	1,76	0,32	2,63	7,9	2,39	2,33	3,5	2,67	2,20
Отвержденное	3,7	1,66	0,27	2,63	7,7	2,33	2,05	5,0	2,54	2,09
Пиролизованное	3,6	1,22	0,29	0,37	2,6	1,85	0,56	4,5	2,29	0,094

Керамика, полученная из полимерных прекурсоров, имеет преимущественно аморфную структуру, которая и определяет ее высокую термическую стабильность, приводя к высоким свободным энергиям активации реакций деструкции [6]. В нашем случае дифрактограммы продуктов пиролиза представляют собой картины диффузного рассеяния рентгеновских лучей, характерные для рентгеноаморфных веществ – на дифрактограммах присутствует система размытых пиков, рис. 3 [15]. Интенсивных рентгеновских линий, соответствующих плоскостям отражения кристаллических фаз SiC и Si₃N₄, не обнаружено, однако положение второго

и третьего максимумов на дифрактограммах совпадает с положением основных линий карбида кремния [16].

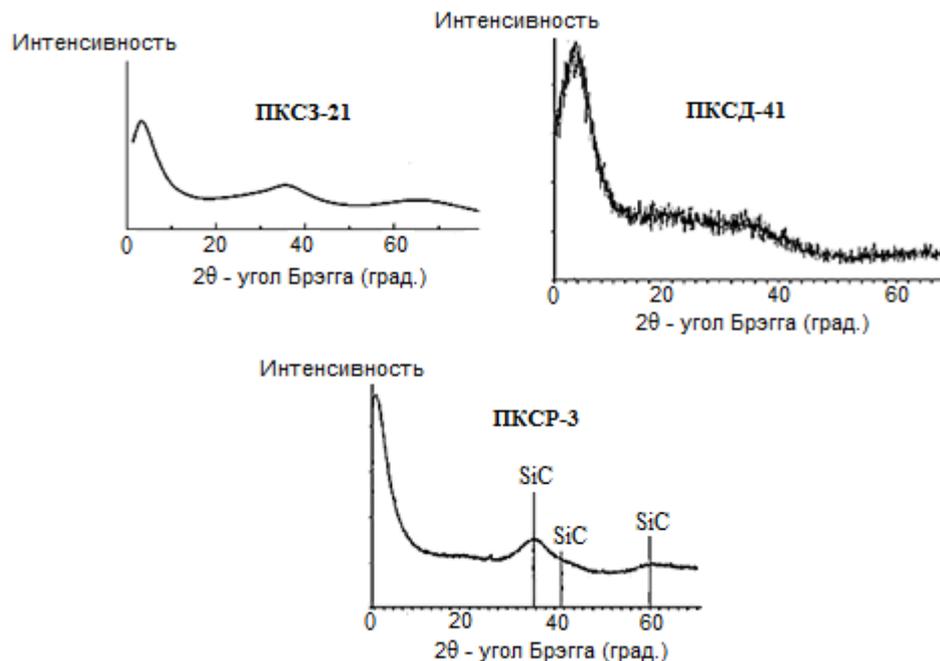


Рис. 3 – Дифрактограммы керамических продуктов пиролиза

Предварительная оценка термоокислительной устойчивости керамических остатков связующих с разными отвердителями сделана по результатам ТГА, рис. 4. Установлено, что при температуре ниже 1200°C потери массы отсутствуют. В области 1200–1400°C наблюдаются незначительные потери массы (доли процента), причем температура начала термических превращений зависит от природы исходного керамообразующего прекурсора.

Экспозиция керамических продуктов пиролиза композиций ПКСП-3 и ПКСД-41 на воздухе при 1000°C в течение 30 часов показала, что потери массы матриц не превышают 1–1,5% мас., рис. 5.

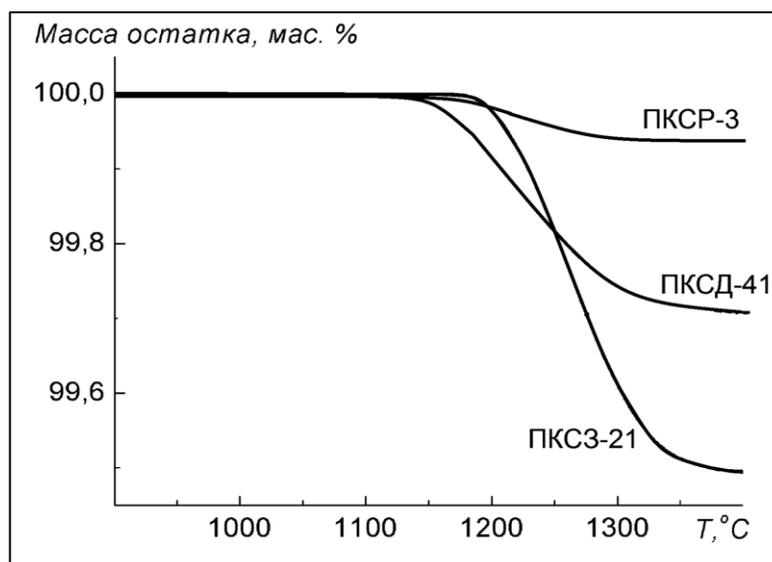


Рис. 4 – Кривые ТГА термоокислительной деструкции керамических продуктов пиролиза

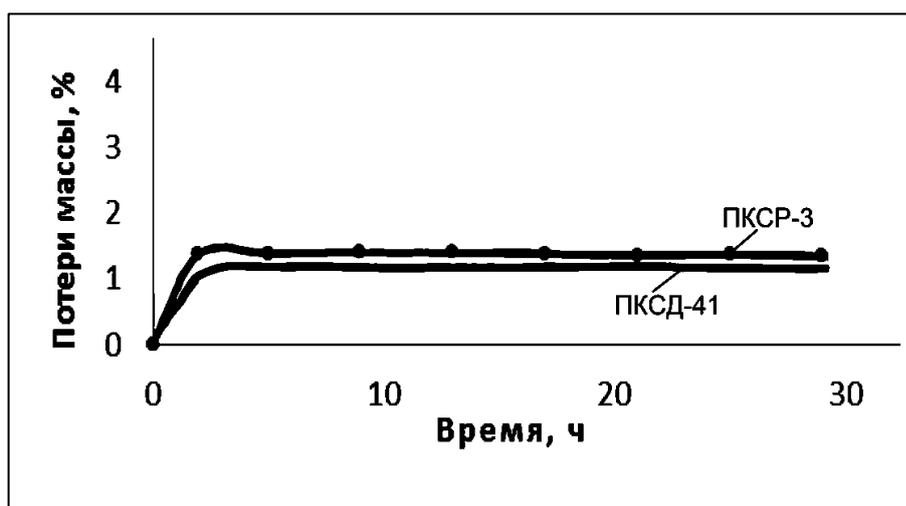


Рис. 5 – Потери массы керамических продуктов пиролиза композиций ПКСП-3 и ПКСД-41 при 1000 С на воздухе

На основании изложенного получаемые керамические матрицы можно отнести к классу аморфных керамик с нестехиометрическим соотношением C/Si. Получаемая керамика обладает высокой термоокислительной устойчивостью, а изменение соотношения исходных олигомеров позволяет направленно изменять ее состав, температуроустойчивость и эксплуатационные характеристики керамоматричных композиционных материалов, получаемых по «полимерной технологии» на ее основе.

Выводы

1) применение полиреакционноспособных соединений: олигосилазана, олигоэфиракрилата и 2,2'-диаллилбисфенола А позволяет проводить процесс отверждения керамообразующих композиций в инертной среде.

2) на основании результатов исследования, проведенного с привлечением методов термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и экстракции установлено, что отвержденные композиции являются продуктами взаимодействия исходных компонентов.

3) пиролиз композиций приводит к образованию неорганических матриц, выход которых в 1,4 раза выше, чем выход пиролизатов исходных компонентов.

4) по данным элементного и рентгеноструктурного анализа получаемые керамические матрицы можно отнести к классу аморфных керамик с нестехиометрическим соотношением C/Si.

5) получаемая керамика обладает высокой термоокислительной устойчивостью, а изменение соотношения исходных олигомеров позволяет направленно изменять ее состав, температуроустойчивость и эксплуатационные характеристики керамоматричных композиционных материалов, получаемых по «полимерной технологии» на ее основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 17-03-01163.

Литература

1. Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С. // Новые огнеупоры. 2012. № 2. С. 43–52.
2. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. // Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат. 2003. 384 с.

3. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. // В сб. Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2012. С. 359–368.
4. Милейко С.Т. // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 5. С. 21–29.
5. Рыжова О.Г., Поливанов А.Н., Тимофеев И.А. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 10. С. 47–55.
6. Colombo P., Mera G., Riedel R., Sorarù G.D. // Journal of the American Ceramic Society. 2010. V. 93. № 7. P. 1805–1837.
7. Yajima S., Hajashi J., Imori M. // Chem. Lett. 1975. V. 4. N 9. P. 931–934.
8. Щербакова Г.И., Сидоров Д.В., Варфоломеев М.С. и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 11. С. 11–15.
9. Narisawa M., Idesaki A., Kitano S. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. N 4. P. 1045–1051.
10. Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Щеголева Н.Е. и др. // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 368–373.
11. Yan M., Song W., Chen Z. // Chem. Carb. 2011. V. 49. N 8. P. 2869–2872.
12. Naslain R., Lamon J., Doymeings D. // High temperature ceramic matrix composites. Woodhead Publ. Ltd, 1993. P. 101–108.
13. Шестаков А.М., Минаков В.Т., Швец Н.И., Пономаренко С.А., Хасков М.А., Механик Е.А. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 11. С. 1626–1635.
14. Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Давыдова Е.А., Сульянова Е.А., Синяков С.Д. // Термоаналитические исследования формирования интерфазного покрытия на основе систем поликарбосилан-олигосилазан-Роливсан. III-я Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы и технологии нового поколения для

перспективных изделий авиационной и космической техники». 17 июля 2017 г. г. Москва. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ (www.viam.ru).

15. Тарала В.А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 348–357.

16. Скрышевский А.Ф. // Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа. 1980. 328 с.

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader;
дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с титула экрана.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статьи, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
обязательного федерального экземпляра
электронного издания

№ 51707

Электронное издание на 1 CD-R
«Современное материаловедение: традиции
отечественных научных школ и инновационный подход:
Всероссийская молодежная научно-техническая
конференция, 28-29 сентября 2017 г., Геленджик:
материалы конференции: электронное издание.
Москва, 2017. ISBN 978-5-905217-14-2» (© 2017 ФГУП "ВИАМ").

Номер государственной регистрации обязательного экземпляра
электронного издания – **0321703914**.

Производитель: **ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов"**.

И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"



Т.В. Плескачева



23 октября 2017 г.