

№2
(120)
2023

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 2 (120) февраль 2023

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

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

Члены совета:

Гейкин В.А. докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)

Демонис И.М. канд. техн. наук

Кокорин В.Н. докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)

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

Лаптев А.Б. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Леонтьев Л.И. академик РАН, профессор (РАН)

Ночовная Н.А. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Пенязьков О.Г. академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)

Райтер Г. докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)

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

Стороженко П.А. академик РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)

Тимофеев А.Н. докт. техн. наук (ОАО «Композит»)

Аграфенина Е.А. ответственный секретарь (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

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

Адрес редакции:

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

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

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

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

Журнал входит в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ),
реферативно-информационную базу данных RSCI (Russian Science Index на платформе Web of Science)
Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association).
Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

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

ТРУДЫ ВИАМ

TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Полимерные материалы

Шитов Р.О., Бутузов А.В. Промышленные кремнийорганические смолы (обзор). Часть 1

3

Композиционные материалы

Толстиков А.А., Арисланов А.А., Путырский С.В., Шестов В.В. Исследование механических свойств слоистых титанопolyмерных материалов на основе титановых сплавов

20

Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Беляченко И.О., Турченко М.В. Синтез и исследование свойств солей оксида иттрия

32

Королев Д.В., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Расчет температурной зависимости намагниченности спеченных материалов Pr-Dy-Fe-Co-B в приближении молекулярного поля

42

Сатдинов Р.А., Савицкий Р.С. Влияние угла отклонения уточной нити в армирующем наполнителе на упругопрочностные свойства ПКМ

53

Ткачук А.И., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Любимова А.С. Модификация эпоксидных связующих многостенными углеродными нанотрубками

63

Мишкин С.И., Жакова Л.С., Клименко О.Н., Васильчук Е.А. Исследование влияния содержания связующего в углепластиках на их механические свойства

77

Polymer materials

Shitov R.O., Butuzov A.V. Commercial silicone resin (review). Part 1

Composite materials

Tolstikov A.A., Arislanov A.A., Putyrskiy S.V., Shestov V.V. Study of the mechanical properties of titanium composite laminates materials based on titanium alloys

Lebedeva Yu.E., Chainikova A.S., Shchegoleva N.E., Belyachenkov I.O., Turchenko M.V. Synthesis and study of the properties of yttrium oxide sols

Korolev D.V., Valeev R.A., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. Calculation of the temperature dependence of the magnetization of sintered materials Pr-Dy-Fe-Co-B using molecular field approximation theory

Satdinov R.A., Savitsky R.S. Influence of weft thread deflection in reinforcing filler on elastic-strength properties of PCM

Tkachuk A.I., Kurshev E.V., Lonskii S.L., Lyubimova A.S. Modification of epoxy binders with multi-walled carbon nanotubes

Mishkin S.I., Zhakova L.S., Klimenko O.N., Vasilchuk E.A. Research of influence of the contents resin in CFRP on their mechanical properties

Постнов В.И., Мانتусова О.Ю., Постнова М.В., Баранников А.А. Влияние термоциклических воздействий на свойства стеклопластика

87 Postnov V.I., Mantusova O.Yu., Postnova M.V., Barannikov A.A. Influence of thermocyclic effects on the properties of fiberglass

Бурковская Н.П., Бобровский А.П., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Сфероидизация порошковых композиций на основе тугоплавких металлов (обзор). Часть 2

101 Burkovskaya N.P., Bobrovsky A.P., Efimochkin I.Yu., Bol'shakova A.N. Spheroidization of powder compositions based on refractory metals (review). Part 2

Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: свойства и области применения (обзор)

113 Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: properties and applications (review)

Испытания материалов

Material tests

Ермишев В.Ю. Метаболические возможности бактерий в отношении синтетических углеводов, используемых в производстве неметаллических материалов (обзор)

132 Ermishev V.Yu. Metabolic possibilities of bacteria with respect to synthetic hydrocarbons used in the production of non-metallic materials (review)

Старцев В.О., Варданыан А.М. Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 1. Анализ теоретических и экспериментальных результатов (обзор)

147 Startsev V.O., Vardanyan A.M. Influence of external influences on the coefficient of linear thermal expansion of carbon fiber plastics. Part 1. Analysis of theoretical and experimental results (review)

Научная статья

УДК 691.537

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СМОЛЫ (обзор). Часть 1*Р.О. Шитов¹, А.В. Бутузов¹*

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

Аннотация. Проведен анализ научно-технических литературных и патентных источников, рекламных буклетов отечественных и зарубежных компаний по свойствам и методам получения промышленных кремнийорганических смол. Обозначены основные типы классификации промышленных кремнийорганических смол и описаны структурные факторы: тип органических радикалов (R), соотношение R/Si и содержание SiO_x, соотношение Ph/Me и молекулярная масса. Приведены краткий обзор и анализ рынка промышленных кремнийорганических смол и области применения изделий на их основе. Описаны практически значимые методы получения MQ-смол, а также современные представления об их структуре и свойствах.

Ключевые слова: кремнийорганические смолы, органосилоксаны, MQ-смолы, кремнийорганические связующие, термостойкие силоксаны

Для цитирования: Шитов Р.О., Бутузов А.В. Промышленные кремнийорганические смолы (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19.

Scientific article

COMMERCIAL SILICONE RESIN (review). Part 1*R.O. Shitov¹, A.V. Butuzov¹*

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

Abstract. The analysis of literary and patent sources, advertising booklets of domestic and foreign companies on the properties and methods of production of commercial silicone resins has been carried out. The main types of classification of commercial silicone resins are outlined and structural factors are described: the type of organic radicals (R), R/S ratio, SiO_x content, Ph/Me ratio and molecular weight. A brief overview is given in the field of market analysis of commercial silicone resins and the scope of products based on them. Practically significant methods of MQ-resins production are described, the latest insights into their structure and properties are shown.

Keywords: silicone resins, organosiloxanes, MQ-resins, silicone binders, heat-resistant siloxanes

For citation: Shitov R.O., Butuzov A.V. Commercial silicone resin (review). Part 1. Trudy VIAM, 2023, no. 2 (120), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-3-19.

Введение

В настоящее время развитие полимерных материалов и различных технических изделий на их основе является одним из основных показателей научно-технического прогресса. Особенно очевидно, что такое состояние дел наблюдается в области авиакосмической техники, где полимерные композиционные материалы (ПКМ) с особым

комплексом эксплуатационных свойств весьма востребованы ввиду экстремальных условий их эксплуатации [1–5].

Кремнийорганические смолы находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности (автомобильной, аэрокосмической, военно-морской) и других отраслях производства [6–8]. Они обладают превосходными тепло- и огнестойкими свойствами, которые необходимы для изделий, подвергающихся различным видам теплового воздействия. Хорошо известно, что превосходная термическая стабильность кремнийорганических смол обуславливается более высокой энергией связи Si–O (460,5 кДж/моль) по сравнению со связями C–O (358,0 кДж/моль) и C–C (304,0 кДж/моль) [9]. Перечисленные свойства делают кремнийорганические смолы привлекательными для использования в армированных волокнами композитах для печатных плат, а также в компонентах конструкций для автомобилей, самолетов и морских судов [8]. Кроме того, кремнийорганические смолы имеют низкие диэлектрические постоянные, поэтому могут использоваться в качестве межслойных диэлектрических материалов. Жесткие кремнийорганические смолы также полезны в качестве абразивостойких покрытий [8–10].

В мировом научном сообществе считается, что первооткрывателем кремнийорганических смол является Ю.Г. Рохов [11, 12], однако следует отметить неоценимый вклад выдающихся советских ученых К.А. Андрианова и Н.С. Лезнова в развитие научно-технической базы в области получения кремнийорганических смол [13–17]. В ВИАМ в 1955–1957 гг. Н.С. Лезновым с сотрудниками разработан оригинальный, не имевший аналогов в мире способ получения полиорганилсилоксанов не прямым гидролизом органилхлорсиланов с последующей поликонденсацией, а путем алкоголиза органилацетоксисиланов в безводной среде, внедрение которого позволило получать разнообразные олигоорганилсилоксаны [17]. На основе данного метода в промышленности в большом объеме выпускались метил-, метилфенил- и фенилсилоксановые смолы и олигомеры – смолы марок 182-82, К-9, К-10, К-101, К-2105, К-9-0, К-101-0, лаки марок КО-039, КО-554 и др. [18].



Рис. 1. Схематическое изображение различных методов синтеза кремнийорганических (КО) смол

Начиная с 1940-х гг., во многих патентах и научно-технических статьях были описаны методы получения кремнийорганических смол [19]. Общий метод синтеза изложен и обобщен на рис. 1. Все прекурсоры, содержащие различные функциональные звенья, смешивают в реакторе с нерастворимым в воде растворителем, катализатором, водой и спиртом. После остановки реакции конденсации органическую фазу, содержащую

кремнийорганическую смолу, отделяют от водной фазы, нейтрализуют и сушат. Растворитель в органической фазе может быть выпарен полностью или частично, если необходимо сохранить смолу в растворе. Последним опциональным этапом является конденсация остаточных гидроксильных групп в смоле путем нагревания с катализатором. Этот этап целесообразен, если необходимо получить кремнийорганические смолы, сохраняющие стабильную структуру в течение длительного времени [19].

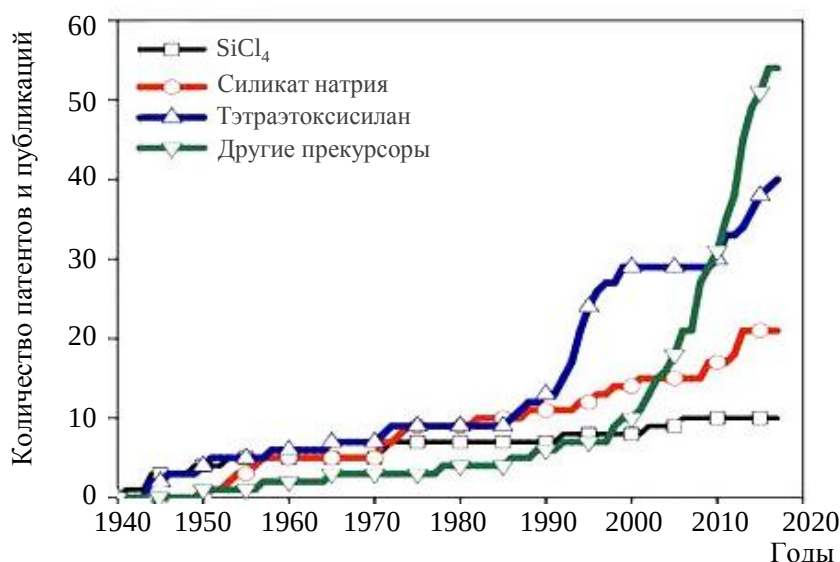


Рис. 2. Динамика количества патентов и статей в области синтеза кремнийорганических смол на основе различных прекурсоров

В последние десятилетия наблюдается большой рост количества патентов в области получения кремнийорганических смол на основе различных используемых прекурсоров (рис. 2) [19].

Рынок кремнийорганических смол является консолидированным с большим количеством глобальных игроков и небольшим количеством региональных и местных игроков. Список основных представителей возглавляют такие компании, как Dow Corning Corp., Shin-Etsu, Wacker, Momentive Performance Products (панее General Electric Silicones), Elkem Silicones (панее Bluestar Silicones/Rhodia Silicones), Kaneka, Gelest. Ожидается, что объем мирового рынка кремнийорганических смол вырастет с 4,8 млрд долл. в 2021 г. до 6,3 млрд долл. к 2026 г. при темпе роста 5,5 % в течение прогнозного периода [20].

В первой части данного обзора обозначены основные типы классификации промышленных кремнийорганических смол и описаны их структурные факторы: тип органических радикалов (R), соотношение R/Si и содержание SiO_x, соотношение Ph/Me (где Ph и Me – фенильные и метильные радикалы) и молекулярная масса. Приведен краткий анализ рынка промышленных кремнийорганических смол и области применения изделий на их основе. Описаны практически значимые методы получения MQ-смол, а также современные представления об их структуре и свойствах.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Строение кремнийорганических смол

Термин «кремнийорганические смолы» относится к классу нелинейных олигоорганосилоксанов, в основном содержащих силесквиоксаны и сополимеры на их основе. Кремнийорганические смолы (рис. 3) являются плавкими и по большей части растворимыми олигоорганосилоксанами разветвленной (соединения 1 и 2), лестничной (соединение 3), полиэдрической полностью (соединения 4 и 5) и не полностью (соединение 6) структуры [21].

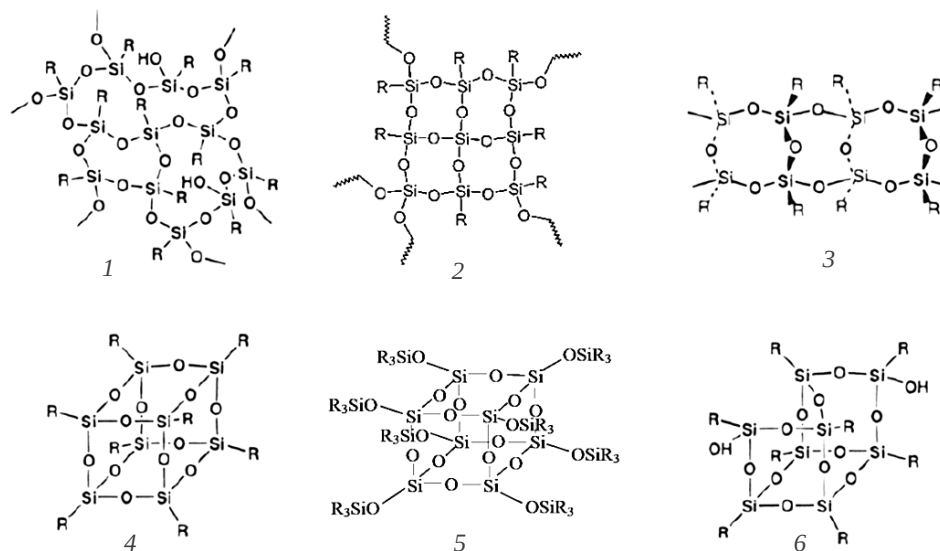


Рис. 3. Структуры олигоорганосилоксанов

Кремнийорганические смолы также представляют собой трехмерные, сильно разветвленные кремнийорганические макромолекулы, состоящие из различных первичных звеньев, называемых М, D, Т и Q (рис. 4).

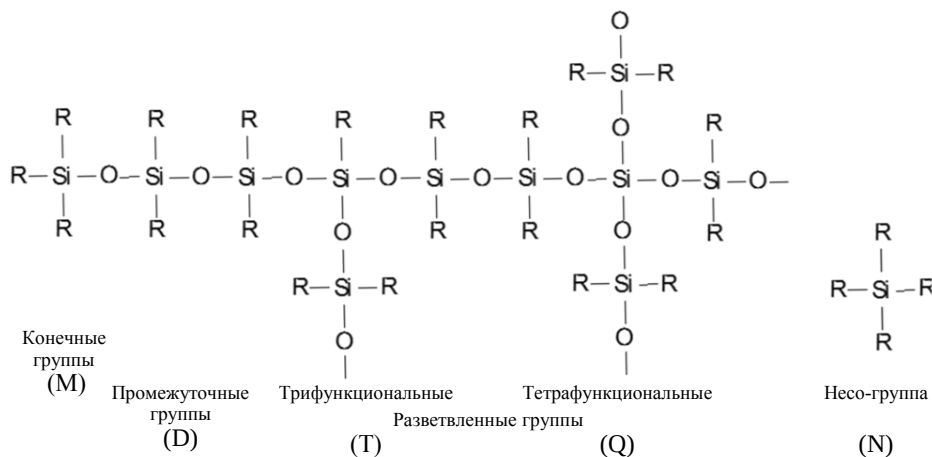


Рис. 4. Основные обозначения олигоорганосилоксанов, включающие названия функциональных звеньев

Данные обозначения впервые приняты в компании General Electric [22] и описывают атом кремния в соответствии с числом связанных с ним атомов кислорода: М обозначает монофункциональную единицу ($\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$), D – бифункциональную единицу (R_2SiO), Т – трифункциональную единицу ($\text{RSiO}_{3/2}$) и Q – тетрафункциональную единицу (SiO_2).

Структурными факторами, влияющими на свойства промышленных кремнийорганических смол, являются: тип органических радикалов (R), соотношение R/Si, соотношение Ph/Me и молекулярная масса.

Типы органических радикалов

В основном в качестве органических заместителей в кремнийорганических смолах используются метил и фенил, поскольку их термическая стабильность превышает аналогичную характеристику у других органических соединений, перечисленных в табл. 1 [21]. Фенильные кремнийорганические смолы часто используются для термостойких покрытий благодаря их термической стабильности и гибкости после теплового старения. Метильные кремнийорганические смолы используют для гидрофобных и огнезащитных покрытий [21].

Таблица 1

Аппроксимированная оценка периода полураспада органилсилоксанов при температуре 250 °С на воздухе

Органическая группа, связанная с Si	Периоды полураспада, отн. ед.
Фенил	>100000
Метил	>10000
Этил	6
Пропил	2
Бутил	<2
Пентил	4
Нонил	8
Децил	12
Додецил	8
Циклогексил	40
Винил	101

Соотношение R/Si и содержание SiO_x

Соотношение R/Si – это соотношение всех органических групп по отношению ко всем атомам кремния. Смола, состоящая только из Т-звеньев, имеет соотношение R/Si, равное 1,0, а смола, состоящая только из D-звеньев, имеет значение 2,0. Таким образом, сополимер, содержащий как Т-, так и D-звенья, имеет соотношение R/Si между 1,0 и 2,0. С уменьшением значения соотношения R/Si возрастает число связей Si–O и тем более «сшитой» становится смола. Как правило, промышленные кремнийорганические смолы имеют отношение R/Si от 1,0 до 1,7 [21]. Полимер, имеющий такое отношение более чем 1,7, проявляет более линейную природу полимера. Основные области применения смол с различными соотношениями R/Si перечислены в табл. 2.

Таблица 2

Области применения органилсилоксанов в зависимости от содержания органических радикалов

Соотношение R/Si	Основные применения
1,0–1,2	Листовые стеклотекстолиты, листовые и гибкие стекломиканиты, твердые покрытия
1,3–1,6	Теплостойкие покрытия, лаки для электрической изоляции
1,5–1,7	Текстильные покрытия

Содержание соединения SiO_x в смоле используется для описания структуры кремнийорганических смол и показывает, сколько неорганической части смолы в % (по массе)

содержится после преобразования всего силоксанового остатка в соединении SiO_2 . С помощью содержания SiO_x в смоле можно показать разницу в размере органической группы, в то время как по соотношению R/Si этого показать не удастся. Например, содержание соединения SiO_x в фенилсилесквиоксане 46,5 % (по массе) ($MM_{\text{SiO}_2} = 60$ и $MM_{\text{PhSiO}_{3/2}} = 129$, т. е. $(60/129) \cdot 100$ %, где MM – молекулярная масса), в метилсилесквиоксане 89,6 % ($MM_{\text{MeSiO}_{3/2}} = 67$, т. е. $(60/67) \cdot 100$ %), в то время как соотношение R/Si составляет 1,0 для обеих смол.

Соотношение фенильных и метильных радикалов (Ph/Me)

Одними из наиболее распространенных кремнийорганических смол являются смолы, содержащие в своей структуре как фенильные, так и метильные заместители у атома кремния. На их конечные свойства влияет соотношение фенильных и метильных групп и, как можно видеть в табл. 3, приводит к проявлению характеристик, свойственных метильным и фенильным кремнийорганическим смолам.

Таблица 3

Характеристики фенильных и метильных кремнийорганических смол

Метильные смолы	Фенильные смолы
Гидрофобность	Термическая стойкость
Маленькая потеря массы при пиролизе	Окислительная стойкость
Эластичность при низкой температуре	Пластичность при высоких температурах
Химическая стойкость	Не липнет при комнатной температуре
Дугостойкость	Совместимость с органическими полимерами

Традиционно соотношение R/Si, масса смолы по отношению к соединению SiO_x , содержания фенильных и метильных групп (Ph/Me) являются основными параметрами, описывающими свойства кремнийорганических смол [21]. Так, в работах [21, 23] получены четыре различных смолы ($\text{T}^{\text{Me}}\text{--T}^{\text{Ph}}\text{--D}^{\text{Me2}}\text{--D}^{\text{Ph2}}$), имеющих одинаковые значения перечисленных ранее параметров. Варьируя соотношениями $\text{T}^{\text{Me}}/\text{T}^{\text{Ph}}$ и $\text{D}^{\text{Me2}}/\text{D}^{\text{Ph2}}$, показано, что полученные смолы имеют очень схожие свойства.

Молекулярная масса

Молекулярная масса промышленных кремнийорганических смол варьируется от 1000 до более чем 100000 [21, 23]. Из-за трехмерной природы молекул индексы полидисперсности смол, рассчитанные по соотношению M_w/M_n , обычно очень велики. Гель-проникающую хроматографию удобно использовать для определения молекулярной массы смол, но значения M_n и M_w относительно стандартного полистирола значительно отличаются от фактического. Поэтому измерение осмотического давления и метод лазерного светорассеяния рекомендуются для определения точной молекулярной массы для кремнийорганических смол [24].

Низкомолекулярные смолы более совместимы с высокомолекулярными кремнийорганическими смолами, чем с высокомолекулярными кремнийорганическими смолами при одинаковых соотношениях R/Si и метил/фенил. Низкомолекулярные смолы более совместимы с органическими полимерами, в то время как высокомолекулярные смолы превосходят их по термической стойкости и атмосферостойкости.

Классификация кремнийорганических смол

Как показано на рис. 5 промышленные кремнийорганические смолы можно классифицировать с точки зрения структурных звеньев [21].



Рис. 5. Классификация промышленных кремнийорганических смол

Органические полимеры, модифицированные кремнийорганическими смолами, — это сополимеры кремнийорганических и органических полимеров, которые получают с использованием интермедиатов (промежуточных продуктов) смол. Интермедиаты кремнийорганических смол представляют собой относительно низкомолекулярные кремнийорганические олигомеры, содержащие реакционноспособные по отношению к органическому полимеру функциональные группы. Молекулярная масса интермедиатов кремнийорганических смол обычно составляет от 600 до 5000, но также известны смеси олигомеров с большей или меньшей молекулярной массой [25].

Органические полимеры (такие как алкидные, эпоксидные, полиэфирные, акрилатные, фенольные смолы и т. д.), которые модифицируют кремнийорганическими смолами, применяются в соответствии с их свойствами. Интермедиаты кремнийорганических смол и органические полимеры, модифицированные кремнийорганическими смолами, в данном обзоре не рассматриваются.

Промышленные кремнийорганические смолы можно условно разделить на два основных типа: MQ и DT. Смолы на основе комбинации кремнийорганических звеньев (MDT, MTQ, QDT, MQD, DQ) также используются в промышленности. Объемы производства смол MQ и MQD меньше, чем смол DT [25].

Смолы на основе моно- и тетрафункциональных звеньев (MQ-смолы)

Под термином MQ-смолы (MQ-сополимеры) часто подразумевают кремнийорганические соединения, состоящие из моно- (М) и тетра- (Q) функциональных звеньев. Монофункциональные смолы хорошо изученный класс кремнийорганических соединений, используемый в промышленности уже более 50 лет. Простота синтеза MQ-смол сразу привела к широкому распространению их в качестве модифицирующих добавок в различных полимерных композициях [26].

Большой интерес к MQ-смолам за рубежом замечен по многочисленным научным публикациям и количеству выдаваемых патентов по годам. До 1970 г. было выдано два десятка патентов, с 1970 по 1990 г. — 75, с 1990 по 2010 г. — около 150 (патентная база США) [27].

Основополагающими работами в области MQ-смол являются патенты компаний Dow Corning Glass (1944 г.) [28] и Dow Corning Corp. (1954 г.) [27, 29]. В СССР в 1980-х гг. в обзорах [30–32] были подробно описаны методы получения, свойства и области применения MQ-смол, которые в этих обзорах называли смолообразными сополимерами

(resinous copolymers) или сополимерными силоксанами, содержащими SiO_2 -фрагменты (copolymeric siloxanes containing SiO_2). Термин MQ-смолы стали использовать в научно-технической литературе с начала 1970-х гг. [31].

Большая часть производимых в промышленности MQ-смол имеет молекулярную массу от 1000 до 10000 и более. Структура MQ-смол чаще всего описывается такими параметрами, как молекулярная масса, соотношение М/Q-звеньев в составе молекулы смолы, массовая доля ОН-групп, наличие в составе функциональных групп винильной (Vin), гидридной (H), фенильной (Ph) и др. [33].

Идеальная структура MQ-смол при соотношении $\text{M/Q} = 1:1$ соответствует смоле M_8Q_8 , которая имеет форму куба с М-звеньями на концах граней куба (рис. 6) [30]. Смола $\text{M}_{16}\text{Q}_{32}$ имеет соотношение звеньев $\text{M/Q} = 1:2$. При этом реальная структура этих смол соответствует более сложным дефектным структурам, содержащим большое количество (обычно ~2 % от массы смолы) гидроксильных групп, которые расположены на не полностью сконденсированных фрагментах диоксида кремния (Q) [34, 35].

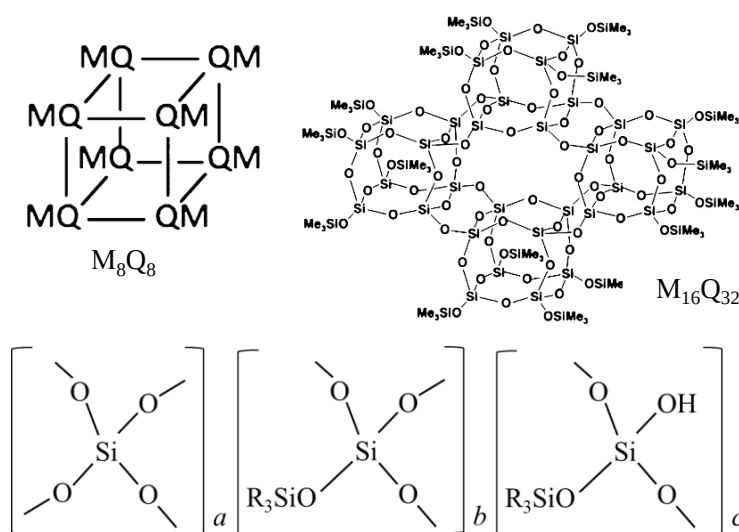


Рис. 6. Кубическая форма для смолы M_8Q_8 , полиэдрическая – для смолы $\text{M}_{16}\text{Q}_{32}$ и реальная дефектная структура MQ-смол

Особенными свойствами MQ-смол являются практически полное отсутствие нерастворимых сшитых структур после продолжительной высокотемпературной конденсации, хорошая растворимость в органических растворителях (толуоле, спирте, бензине, ацетоне) и совместимость с полидиметилсилоксаном, при этом средняя функциональность MQ-смол часто превышает 2,5 [26]. Перечисленные свойства MQ-смол позволяют использовать их в композициях с полидиметилсилоксаном в качестве армирующих добавок и наполнителей [36, 37], катализаторов отверждения и сшивающих агентов [38], добавок для производства чувствительных к давлению клеев [39], прочных покрытий, компонентов герметиков и заливочных компаундов, а также связующих компонентов для производства нового поколения композиционных материалов различного назначения [40–42].

В настоящее время основными способами получения MQ-смол являются:

- гидролитическая поликонденсация;
- поликонденсация в активной среде;
- гетерофункциональная поликонденсация;
- триметилсилилирование кремневых кислот и силикатов.

Получение MQ-смол методом гидролитической поликонденсации

Наиболее распространенным методом получения MQ-смол является гидролитическая поликонденсация моно- и тетрафункциональных силанов. Основная проблема при гидролитической поликонденсации смеси тетра- и монофункциональных хлор- [43] или алкоксисиланов [44] заключается в различии скоростей их гидролиза, которая больше для тетрафункционального мономера, и образовании продуктов гомоконденсации $\text{Si}(\text{OH})_4$ – нерастворимых соединений, соответствующих силикатным гелям SiO_2 . Использование в качестве исходных мономеров для получения MQ-смол алкоксисиланов вместо хлорсиланов (часто в присутствии HCl в качестве катализатора) позволяет избежать гелеобразования при гидролитической поликонденсации [45], а также варьировать структуру и свойства MQ-смол путем введения в процесс различных исходных соединений. Так, в качестве Q-единицы можно использовать соединение $\text{Si}(\text{OR})_4$, а в качестве M-единицы – различные триорганосиланы: R^1SiHal , $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR})$, $\text{R}^1\text{Si}(\text{OCOR})$, R^1SiOR . При этом следует отметить, что органические радикалы (R^1) могут иметь в своем составе скрытые функциональные группы – например, такие как виниловые или гидридные [45–48].

В настоящее время наиболее широко используемым методом получения MQ-смол является соконденсация $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ или продукта его частичного гидролиза и гексаорганодисилоксана в присутствии HCl и спирта при температуре от 0 до 90 °C [34, 40, 49, 50] (рис. 7).

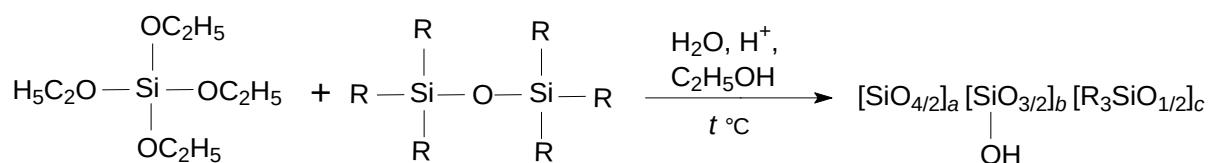


Рис. 7. Способ получения MQ-смол методом гидролитической поликонденсации

Простота регулирования соотношения органических и неорганических единиц структуры, приводящая к получению продуктов с такими разными свойствами, является большим преимуществом процесса гидролитической поликонденсации [51].

Получение MQ-смол методом поликонденсации в активной среде

Еще один метод получения MQ-смол, широко исследованный и доказавший свою эффективность, – поликонденсация алкоксисиланов типа M и Q в так называемой «активной среде», представляющей собой безводную уксусную кислоту, которая используется одновременно в качестве реагента, катализатора и растворителя (рис. 8) [52]. Необходимо отметить, что процесс ацидолиза в неводных средах по современным представлениям является «скрытым гидролизом», так как вода выделяется в процессе реакции [53].

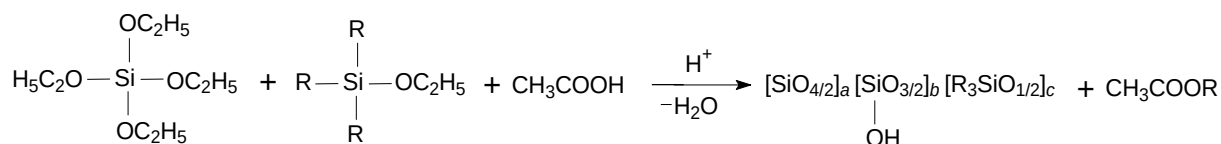


Рис. 8. Способ получения MQ-смол поликонденсацией в активной среде

Метод позволяет получать MQ-смолы с различным соотношением M- и Q-звеньев: от низковязких ($\text{M}/\text{Q} > 2$) до высоковязких ($\text{M}/\text{Q} = 1\text{--}1,2$) жидкостей и твердых

смола ($M/Q < 1$), а также вводить в состав MQ-смола Т- и D-звенья и получать смолы с различными реакционными группами (в основном винильными и гидридными). Процесс отличается простотой, высоким выходом готового продукта, отсутствием большого количества отходов, он легко и надежно масштабируется [32].

Получение MQ-смола методом гетерофункциональной поликонденсации

Сведения о научно-технических работах по получению MQ-смола методом гетерофункциональной поликонденсации начали появляться еще в начале 1940-х гг. в США [30]. При взаимодействии четыреххлористого кремния с органосилолятом натрия получен тетракис(триорганосилокси)силан (M_4Q), который образует регулярные олигомеры пространственного строения, способные структурироваться при нагреве $>230^\circ\text{C}$ [54, 55]. Выход тетракис(триметилсилокси)силана составил 18 % (рис. 9) [56].

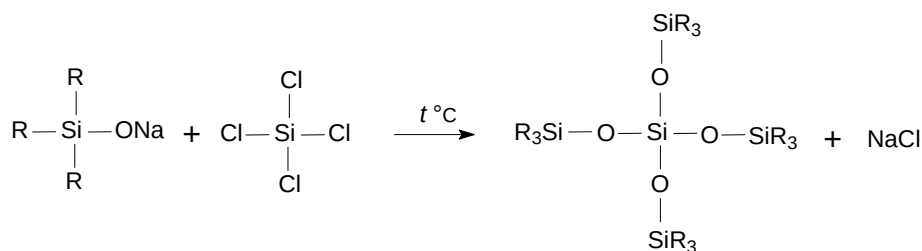


Рис. 9. Способ получения MQ-смола гетерофункциональной поликонденсацией

В работе [57] соконденсацией тетраэтоксисилана с ацетокситриметилсиланом получен тетракис(триметилсилокси)силан с выходом $\sim 82\%$ (рис. 10).

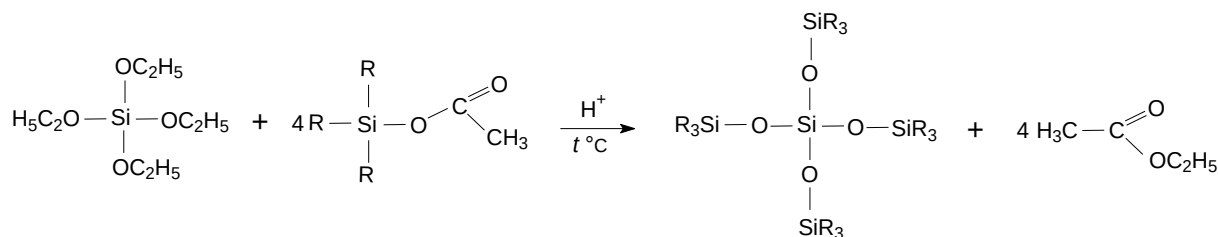


Рис. 10. Способ получения MQ-смола соконденсацией тетраэтоксисилана с ацетокситриметилсиланом

Описанные методы гетерофункциональной поликонденсации мономеров М и Q имеют недостаток в виде образования смол с низкой молекулярной массой, что затрудняет дальнейшее развитие этого процесса [26]. Гетерофункциональная поликонденсация малоэффективна только для MQ-смола, однако данным методом в СССР получали множество смол типа DQ и DT, например путем раскрытия циклических продуктов под действием щелочи с медленным введением соединений SiC_4 и RSiCl_3 .

Получение MQ-смола из кремниевых кислот и силикатов

Получение MQ-смола на основе природных соединений силикатов, кремниевых кислот и растворимого (жидкого) стекла [58–62], которые являются тетрафункциональными реагентами, известно давно и используется до настоящего времени. Начиная с 1950 г., компанией Dow Corning запатентованы различные способы получения MQ-смола с использованием силиката натрия в качестве прекурсора. В середине XX в. первые исследователи, получившие MQ-смолы на основе силиката натрия, гидролизировали его для получения кремнеземного раствора, который смешивали с триметилхлорсиланом или гексаметилдисилоксаном (рис. 11) [58, 59]. После промывки, нейтрализации

и сушки смолу экстрагировали хлороформом. Растворимую фракцию смолы расплавляли при температуре от 140 до 160 °С и она имела соотношение $M/Q = 1,48$, а нерастворимая фракция оставалась и имела соотношение $M/Q = 1,13$.

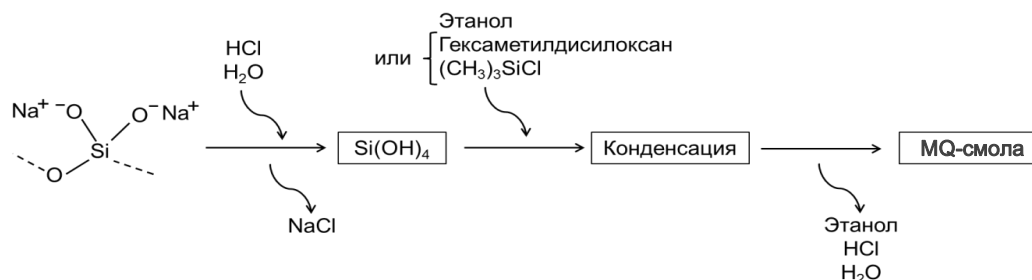


Рис. 11. Способ получения MQ-смол на основе триметилсилилирования силиката натрия

В работах [61, 63, 64] также использовали прекурсоры силиката натрия для получения MQ-смол. Представленные методы похожи на методы Даудта, за исключением того, что в них использован изопропанол вместо этанола и в смесь добавлены гексаметилдисилоксан и триметилхлорсилан. В результате получен раствор MQ-смол с содержанием твердого вещества 75–77 % (по массе) в ксилоле и соотношением $M/Q = 0,8$. Основной проблемой при триметилсилилировании силиката натрия является ограниченная стабильность поликремневых кислот, образующихся на стадии нейтрализации раствора силиката натрия. На оптимизацию этой стадии процесса направлены многочисленные усилия разработчиков [65].

Реакционноспособные MQ-смолы могут быть получены модифицированием процесса изготовления с заменой триметилхлорсилана органофункциональными хлорсиланами, содержащими Vin- или H-группы.

Заключения

В настоящее время кремнийорганические смолы с каждым годом находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Изучение и анализ научно-технических литературных и патентных источников позволили подчеркнуть большое разнообразие кремнийорганических смол, которые могут быть получены или модифицированы.

В первой части данного обзора обозначены основные типы классификации промышленных кремнийорганических смол и подробно рассмотрен класс MQ-смол. В свою очередь MQ-смолы являются важными коммерческими материалами, которые структурно похожи на наночастицы кремнезема, но при этом растворяются в органических растворителях. Доступность и изменчивость структуры и свойств MQ-смол позволяют рассматривать их как хороший пример органо-неорганического материала нанометрового размера, имеющего достаточно широкое коммерческое применение.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.

3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 42–47.
4. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.
5. Баринов Д.Я., Шорстов С.Ю., Размахов М.Г., Гуляев А.И. Исследование теплофизических характеристик теплозащитного материала на основе стеклопластика при его деструкции // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 10.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.
6. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
7. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Пленочные кремнийорганические связующие для стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S2. С. 15–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-15-18.
8. High fracture toughness hydrosilylation cured silicone resin: pat. US 6689859B2; filed 05.03.02; publ. 10.02.04.
9. Zhou W., Yang H., Guo X., Lu J. Thermal degradation behaviours of some branched and linear polysiloxanes // Polymer Degradation and Stability. 2006. Vol. 91 (7). P. 1471–1475. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.005.
10. Handbook of Silicone Materials / ed. M. Tanimura. Tokyo: Dow Corning Toray Silicone, 1993. Ch. 7 (in Japanese). 299 p.
11. Rochow E.G., Gilliam W.F. Polymeric methyl silicon oxides // Journal of the American Chemical Society. 1941. Vol. 63 (3). P. 798–800.
12. Methyl silicones and related products: pat. US 2258218; filed 01.08.39; publ. 07.10.41.
13. Способ получения полиорганосилоксановых смол для стеклотекстолитовых и стеклослюдинитовых цилиндров электротехнического назначения: а. с. № 122876 СССР; заявл. 17.01.59; опубл. 14.07.59.
14. Способ получения кремнийорганических лаков: а. с. № 127346 СССР; заявл. 28.03.56; опубл. 10.10.60.
15. Способ изготовления жидких полиметил-фенилсилоксанозфирных смол: а. с. № 113047 СССР; заявл. 13.08.54; опубл. 01.01.58.
16. Способ получения полиорганоалкоксисиланов: а. с. № 274359 СССР; заявл. 23.06.67; опубл. 24.06.70.
17. Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Мухаметов Р.Р., Шитов Р.О. Николай Семенович Лезнов: биография и вклад в развитие науки // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-112-124.
18. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди. М.: ВИАМ, 2012. 520 с.
19. Robeyns C., Picard L., Ganachaud F. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An «Augmented Review» // Progress in Organic Coatings. 2018. Vol. 125. P. 287–315.
20. Silicone Resins Market by Type (Methyl, Methyl Phenyl), Application, End-Use Industry (Automotive & Transportation, Building & Construction, Electrical & Electronics, Healthcare, Industrial) and Region – Global Forecast to 2026. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/silicone-resin-market-95422194.html> (дата обращения: 16.08.2022).
21. Baney R.H., Itoh Maki, Sakakibara Akihito, Suzuki Toshio. Silsesquioxanes // Chemical Reviews. 1995. Vol. 95 (5). P. 1409–1430.
22. Hurd C.B. Studies on siloxanes. 1. The specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution // Journal of the American Chemical Society. 1946. Vol. 68 (3). P. 364–370.

23. Brown L.H. *Silicones in Protective Coatings // Treatise on Coatings*. New York: Marcel Dekker, 1972. Vol. 1. P. 513.
24. Lee Smith. A., Winefordner J.D., Kolthoff I.M. *The Analytical Chemistry of Silicones*. Wiley Interscience. New York, 1991. P. 150–155.
25. Heilen W., Herrwerth S. *Silicone Resins and their Combinations*. Hanover: Vincentz Network, 2015. P. 112.
26. Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A. *Synthesis and Properties of MQ Copolymers: Current State of Knowledge // Molecules*. 2017. Vol. 22 (10). P. 1768.
27. Виноградов С.В., Поливанов Е.А., Чупрова Е.А. MQ-смолы. История и современность // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 4. С. 38–42.
28. Organo-siloxanes and methods of making them: pat. US 2441320; filed 20.03.44; publ. 11.05.48.
29. Copolymeric siloxanes and methods of preparing them: pat. US 2676182; filed 13.09.50; publ. 20.04.54.
30. Органосилоксаны, содержащие в основной цепи структурные фрагменты двуокиси кремния / сост. Б.В. Молчанов, Е.А. Чупрова, Е.А. Чернышев и др. М.: НИИТЭхим, 1984. 38 с.
31. Композиционные материалы на основе олиготриорганосилоксисилоксанов / сост. Б.В. Молчанов, С.В. Виноградов, Е.А. Чупрова. М.: НИИТЭхим, 1988. 34 с.
32. Виноградов С.В., Поливанов А.Н., Чупрова Е.А. Современное состояние технологии MQ-смол // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. № 10. С. 35–39.
33. Arkles B. *Commercial Applications of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials // MRS Bulletin*. 2001. Vol. 26 (05). P. 402–408.
34. Flagg D.H., McCarthy T.J. *Rediscovering Silicones: MQ Copolymers // Macromolecules*. 2016. Vol. 49. P. 8581–8592.
35. Донской А.А. Тенденции применения эластомерных герметиков в авиационной промышленности и перспективы улучшения их свойств // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 1. С. 24–27.
36. Lewis L.N., Wengrovius J.H., Burnell T.B., Rich J.D. *Powdered MQ Resin-Platinum Complexes and Their Use as Silicone-Soluble Hydrosilylation Cure Catalysts // Chemistry of Materials*. 1997. Vol. 9 (3). P. 761–765.
37. Di M., He S., Li R., Yan D. *Radiation effect of 150 keV protons on methyl silicone rubber reinforced with MQ silicone resin // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006. Vol. 248 (1). P. 31–36.
38. Chen D., Chen F., Hu X. et al. *Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin // Composites Science and Technology*. 2015. Vol. 117. P. 307–314.
39. Amouroux N., Petit J., Leger L. *Role of Interfacial Resistance to Shear Stress on Adhesive Peel Strength // Langmuir*. 2001. Vol. 17. P. 6510–6517.
40. Xiang H., Ge J., Cheng S. et al. *Synthesis and characterization of titania/MQ silicone resin hybrid nanocomposite via sol-gel process // Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2011. Vol. 59. P. 635–639.
41. Shi X., Chen Z., Yang Y. *Toughening of poly(L-lactide) with methyl MQ silicone resin // European Polymer Journal*. 2014. Vol. 50. P. 243–248.
42. Jia P., Liu H., Liu Q., Cai X. *Thermal degradation mechanism and flame retardancy of MQ silicon/epoxy resin composition // Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 134. P. 144–150.
43. Organo-Siloxanes and Methods of Making Them: pat. US 2441320; filed 20.09.1944; publ. 11.05.48.
44. Siloxane Compositions which Form Ceramics at High Temperatures: pat. US 4269757; filed 18.01.80; publ. 26.05.81.
45. Organopolysiloxane compositions having pressure-sensitive adhesive properties: pat. US 2857356; filed 08.07.54; publ. 21.10.58.
46. Tough unsupported films formed from organopolysiloxanes: pat. US 3629358; filed 02.07.69; publ. 21.12.71.

47. Method for the preparation of an organopolysiloxane containing tetrafunctional siloxane units: pat. US 5070175; filed 28.05.91; publ. 03.12.91.
48. Organo-silicon copolymers and process of making same: pat. US 2562953; filed 06.03.47; publ. 07.08.51.
49. Ganicz T., Pakula T., Stanczyk W.A. Novel liquid crystalline resins based on MQ siloxanes // *Journal of Organometallic Chemistry*. 2006. Vol. 691 (23). P. 5052–5055.
50. Suzuki T., Sakae Y., Kushibiki N., Mita I. Preparation and properties of inorgano-organic composite materials containing $R_3SiO_{1/2}$, SiO_2 and TiO_2 units // *Chemistry of Materials*. 1994. Vol. 6 (5). P. 692–696.
51. Kuo C.-F.J., Chen J.-B., Shih C.-Y., Huang C.-Y. Silicone resin synthesized by tetraethoxysilane and chlorotrimethylsilane through hydrolysis-condensation reaction // *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. Vol. 131 (11). Art. 40317.
52. Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M. Polycondensation of Alkoxysilanes in an Active Medium as a Versatile Method for the Preparation of Polyorganosiloxanes // *Doklady Chemistry*. 2009. Vol. 424. P. 15–18.
53. Sharp K.G. A two-component, non-aqueous route to silica gel // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1994. Vol. 2. P. 35–41.
54. Zeitler V.A., Brown C.A. Tetrakis(triphenyl)siloxytitanium and Some Related Compounds // *Journal of American chemical society*. 1957. Vol. 79 (17). P. 4616–4618.
55. Chugunov V.S. The syntheses of some triphenylmethyl- and trivinylcyclohexane // *Russian Chemical Bulletin. Ser. Chem*. 1957. Vol. 11. P. 1368.
56. Sommer L.H., Creen L.Q., Whitmore F.C. Preparation of Organopolysiloxanes from Sodium Trimethylsilanolate // *Journal of American chemical society*. 1949. Vol. 71. P. 3253–3254.
57. Andrianov K.A., Dabagova A.K., Syrzova Z.S. Heterofunctional cocondensation of methyl(phenyl)acetoxysilanes with organosilicon compounds containing silicon-attached ethoxy groups // *Russian Chemical Bulletin. Ser. Chem*. 1962. Vol. 9. P. 1487–1491.
58. Improvements in or Relating to co-Polymeric Siloxanes and the Application Thereof: pat. GB 706719; filed 27.07.51; publ. 07.04.54.
59. Copolymeric siloxanes and methods of preparing them: pat. US 2676182; filed 13.09.50; publ. 20.04.54.
60. Organopolysiloxane adhesive and pressure-sensitive adhesive tape containing same: pat. US 2814601; filed 29.04.54; publ. 26.11.57.
61. Lentz C.W. Silicate minerals as sources of trimethylsilyl silicates and silicate structure analysis of sodium silicate solution // *Inorganic Chemistry*. 1964. Vol. 3 (4). P. 574–579.
62. Cervantes J., Rodriguez-Rodriguez E., Guzman-Andrade J.J. et al. Trimethylsilylation of natural silicates: Useful route toward polysiloxanes // *Silicon Chemistry*. 2003. Vol. 2. P. 185–194.
63. Organo-siloxanes: pat. US 2486162; filed 26.02.42; publ. 25.10.49.
64. Organo-siloxanes and method of making them: pat. US 2458944; filed 20.03.42; publ. 11.01.49.
65. Process for preparing a silicone resin: pat. US 2009/0093605; filed 19.12.06; publ. 09.04.09.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
3. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 42–47.
4. Kablov E.N., Laptev A.B., Prokopenko A.N., Gulyaev A.I. Relaxation of polymeric composite materials under the prolonged action of static load and climate (review). Part 1. Binders. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 10, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2021-0-4-70-80.

5. Barinov D.Ya., Shorstov S.Yu., Razmahov M.G., Gulyaev A.I. Examination of thermophysical characteristics of a heat-protective material based on fiberglass during destruction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 10, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.
6. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
7. Davydova I.F., Kavun N.S. Plenochnye kremnijorganicheskie svyazuyushhie dlya stekloplastikov. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. S2, pp. 15–18. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-15-18.
8. *High fracture toughness hydrosilylation cured silicone resin*: pat. US 6689859B2; filed 05.03.02; publ. 10.02.04.
9. Zhou W., Yang H., Guo X., Lu J. Thermal degradation behaviours of some branched and linear polysiloxanes. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91 (7), pp. 1471–1475. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.005.
10. *Handbook of Silicone Materials*. Ed. M. Tanimura. Tokyo: Dow Corning Toray Silicone, 1993. Ch. 7 (in Japanese), 299 p.
11. Rochow E.G., Gilliam W.F. Polymeric methyl silicon oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 1941, vol. 63 (3), pp. 798–800.
12. *Methyl silicones and related products*: pat. US 2258218; filed 01.08.39; publ. 07.10.41.
13. *Method for producing polyorganosiloxane resins for glass-textolite and glass-mica cylinders for electrical purposes*: certificate of authorship No. 122876 USSR; filed 17.01.59; publ. 14.07.59.
14. *Method for obtaining organosilicon varnishes*: certificate of authorship No. 127346 USSR; filed 28.03.56; publ. 10.10.60.
15. *Method for the manufacture of liquid polymethyl-phenylsiloxane resins*: certificate of authorship No. 113047 USSR; filed 13.08.54; publ. 01.01.58.
16. *Method for obtaining polyorganoalkoxysilanes*: certificate of authorship No. 274359 USSR; filed 23.06.67; publ. 24.06.70.
17. Kitaeva N.S., Shiryakina Yu.M., Mukhametov R.R., Shitov R.O. Nikolay Semenovich Leznov: biography and contribution to the development of science. *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-112-124.
18. *History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people*. Moscow: VIAM, 2012, 520 p.
19. Robeyns C., Picard L., Ganachaud F. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An «Augmented Review». *Progress in Organic Coatings*, 2018, vol. 125, pp. 287–315.
20. *Silicone Resins Market by Type (Methyl, Methyl Phenyl), Application, End-Use Industry (Automotive & Transportation, Building & Construction, Electrical & Electronics, Healthcare, Industrial) and Region – Global Forecast to 2026*. Available at: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/silicone-resin-market-95422194.html> (accessed: August 16, 2022).
21. Baney R.H., Itoh Maki, Sakakibara Akihito, Suzuki Toshio. Silsesquioxanes. *Chemical Reviews*, 1995, vol. 95 (5), pp. 1409–1430.
22. Hurd C.B. Studies on siloxanes. 1. The specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution. *Journal of the American Chemical Society*, 1946, vol. 68 (3), pp. 364–370.
23. Brown L.H. Silicones in Protective Coatings. *Treatise on Coatings*. New York: Marcel Dekker, 1972, vol. 1, p. 513.
24. Lee Smith. A., Winefordner J.D., Kolthoff I.M. *The Analytical Chemistry of Silicones*. Wiley Interscience. New York, 1991, pp. 150–155.
25. Heilen W., Herrwerth S. *Silicone Resins and their Combinations*. Hanover: Vincentz Network, 2015, p. 112.
26. Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A. Synthesis and Properties of MQ Copolymers: Current State of Knowledge. *Molecules*, 2017, vol. 22 (10), p. 1768.
27. Vinogradov S.V., Polivanov E.A., Chuprova E.A. MQ resins. History and modernity. *Glues. Sealants. Technology*, 2015, no. 4, pp. 38–42.

28. *Organo-siloxanes and methods of making them*: pat. US 2441320; filed 20.03.44; publ. 11.05.48.
29. *Copolymeric siloxanes and methods of preparing them*: pat. US 2676182; filed 13.09.50; publ. 20.04.54.
30. *Organosiloxanes containing structural fragments of silicon dioxide in the main chain*. Moscow: NIITEkhim, 1984, 38 p.
31. *Composite materials based on oligotriorganosiloxysiloxanes*. Moscow: NIITEkhim, 1988, 34 p.
32. Vinogradov S.V., Polivanov A.N., Chuprova E.A. Current state of MQ-resin technology. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2010, no. 10, pp. 35–39.
33. Arkles B. Commercial Applications of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials. *MRS Bulletin*, 2001, vol. 26 (05), pp. 402–408.
34. Flagg D.H., McCarthy T.J. Rediscovering Silicones: MQ Copolymers. *Macromolecules*, 2016, vol. 49, pp. 8581–8592.
35. Donskoy A.A. Trends in the use of elastomeric sealants in the aviation industry and prospects for improving their properties. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2010, no. 1, pp. 24–27.
36. Lewis L.N., Wengrovius J.H., Burnell T.B., Rich J.D. Powdered MQ Resin-Platinum Complexes and Their Use as Silicone-Soluble Hydrosilylation Cure Catalysts. *Chemistry of Materials*, 1997, vol. 9 (3), pp. 761–765.
37. Di M., He S., Li R., Yan D. Radiation effect of 150 keV protons on methyl silicone rubber reinforced with MQ silicone resin. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2006, vol. 248 (1), pp. 31–36.
38. Chen D., Chen F., Hu X. et al. Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin. *Composites Science and Technology*, 2015, vol. 117, pp. 307–314.
39. Amouroux N., Petit J., Leger L. Role of Interfacial Resistance to Shear Stress on Adhesive Peel Strength. *Langmuir*, 2001, vol. 17, pp. 6510–6517.
40. Xiang H., Ge J., Cheng S. et al. Synthesis and characterization of titania/MQ silicone resin hybrid nanocomposite via sol-gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, vol. 59, pp. 635–639.
41. Shi X., Chen Z., Yang Y. Toughening of poly(L-lactide) with methyl MQ silicone resin. *European Polymer Journal*, 2014, vol. 50, pp. 243–248.
42. Jia P., Liu H., Liu Q., Cai X. Thermal degradation mechanism and flame retardancy of MQ silicone/epoxy resin composition. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, vol. 134, pp. 144–150.
43. *Organo-Siloxanes and Methods of Making Them*: pat. US 2441320; filed 20.09.1944; publ. 11.05.48.
44. *Siloxane Compositions which Form Ceramics at High Temperatures*: pat. US 4269757; filed 18.01.80; publ. 26.05.81.
45. *Organopolysiloxane compositions having pressure-sensitive adhesive properties*: pat. US 2857356; filed 08.07.54; publ. 21.10.58.
46. *Tough unsupported films formed from organopolysiloxanes*: pat. US 3629358; filed 02.07.69; publ. 21.12.71.
47. *Method for the preparation of an organopolysiloxane containing tetrafunctional siloxane units*: pat. US 5070175; filed 28.05.91; publ. 03.12.91.
48. *Organo-silicon copolymers and process of making same*: pat. US 2562953; filed 06.03.47; publ. 07.08.51.
49. Ganicz T., Pakula T., Stanczyk W.A. Novel liquid crystalline resins based on MQ siloxanes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, vol. 691 (23), pp. 5052–5055.
50. Suzuki T., Sakae Y., Kushibiki N., Mita I. Preparation and properties of inorgano-organic composite materials containing $R_3SiO_{1/2}$, SiO_2 and TiO_2 units. *Chemistry of Materials*, 1994, vol. 6 (5), pp. 692–696.
51. Kuo C.-F.J., Chen J.-B., Shih C.-Y., Huang C.-Y. Silicone resin synthesized by tetraethoxysilane and chlorotrimethylsilane through hydrolisis-condensation reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, vol. 131 (11), art. 40317.

52. Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M. Polycondensation of Alkoxysilanes in an Active Medium as a Versatile Method for the Preparation of Polyorganosiloxanes. *Doklady Chemistry*, 2009, vol. 424, pp. 15–18.
53. Sharp K.G. A two-component, non-aqueous route to silica gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1994, vol. 2, pp. 35–41.
54. Zeitler V.A., Brown C.A. Tetrakis(triphenyl)siloxytitanium and Some Related Compounds. *Journal of American chemical society*, 1957, vol. 79 (17), pp. 4616–4618.
55. Chugunov V.S. The syntheses of some triphenylmethyl- and trivinylcyclohexane. *Russian Chemical Bulletin. Ser. Chem.*, 1957, vol. 11, pp. 1368.
56. Sommer L.H., Creen L.Q., Whitmore F.C. Preparation of Organopolysiloxanes from Sodium Trimethylsilanolate. *Journal of American chemical society*, 1949, vol. 71, pp. 3253–3254.
57. Andrianov K.A., Dabagova A.K., Syrzova Z.S. Heterofunctional cocondensation of methyl(phenyl)acetoxysilanes with organosilicon compounds containing silicon-attached ethoxy groups. *Russian Chemical Bulletin. Ser. Chem.*, 1962, vol. 9, pp. 1487–1491.
58. *Improvements in or Relating to co-Polymeric Siloxanes and the Application Thereof*: pat. GB 706719; filed 27.07.51; publ. 07.04.54.
59. *Copolymeric siloxanes and methods of preparing them*: pat. US 2676182; filed 13.09.50; publ. 20.04.54.
60. *Organopolysiloxane adhesive and pressure-sensitive adhesive tape containing same*: pat. US 2814601; filed 29.04.54; publ. 26.11.57.
61. Lentz C.W. Silicate minerals as sources of trimethylsilyl silicates and silicate structure analysis of sodium silicate solution. *Inorganic Chemistry*, 1964, vol. 3 (4), pp. 574–579.
62. Cervantes J., Rodnguez-Rodnguez E., Guzman-Andrade J.J. et al. Trimethylsilylation of natural silicates: Useful route toward polysiloxanes. *Silicon Chemistry*, 2003, vol. 2, pp. 185–194.
63. *Organo-siloxanes*: pat. US 2486162; filed 26.02.42; publ. 25.10.49.
64. *Organo-siloxanes and method of making them*: pat. US 2458944; filed 20.03.42; publ. 11.01.49.
65. *Process for preparing a silicone resin*: pat. US 2009/0093605; filed 19.12.06; publ. 09.04.09.

Информация об авторах

Шитов Роман Олегович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бутузов Александр Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

Статья поступила в редакцию 26.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.09.2022.

The article was submitted 26.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 01.09.2022.

Научная статья

УДК 669

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-20-31

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ТИТАНОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

А.А. Толстиков¹, А.А. Арисланов¹, С.В. Путырский¹, В.В. Шестов¹

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

Аннотация. Представлены разные по составу варианты слоистых титанополимерных материалов. Приведены результаты комплекса физико-механических исследований слоистых титанополимерных материалов на основе различных титановых сплавов в комбинации с угле- и органопластиками. Выполнен анализ полученных результатов и определен наиболее оптимальный состав материала. Показана актуальность применения слоистых титанополимерных материалов для изготовления элементов конструкции изделий авиационной техники взамен аналогов, в том числе импортного производства.

Ключевые слова: титановые сплавы, клеевой препрег, обработка поверхности, автоклавное формование, слоистые титанополимерные материалы, механические свойства, физические свойства

Для цитирования: Толстиков А.А., Арисланов А.А., Путырский С.В., Шестов В.В. Исследование механических свойств слоистых титанополимерных материалов на основе титановых сплавов // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-20-31.

Scientific article

STUDY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM COMPOSITE LAMINATES MATERIALS BASED ON TITANIUM ALLOYS

A.A. Tolstikov¹, A.A. Arislanov¹, S.V. Putyrskiy¹, V.V. Shestov¹

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

Abstract. Presents various of titanium composite laminates. The results of a complex of physic-mechanical studies of titanium composite laminates based on various titanium alloys in combination with carbon and organoplastics are presented. The analysis of the obtained results was carried out and the most optimal composition of the material was determined. The relevance of the use of titanium composite laminates for the manufacture of structural elements of aircraft products instead of analogues, including imported ones, is shown.

Keywords: titanium alloys, adhesive prepreg, surface treatment, autoclave molding, titanium composite laminates, mechanical properties, physical properties

For citation: Tolstikov A.A., Arislanov A.A., Putyrskiy S.V., Shestov V.V. Study of the mechanical properties of titanium composite laminates materials based on titanium alloys. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-20-31.

Введение

Для создания агрегатов и изделий авиационного машиностроения, отвечающих современным требованиям по надежности и экономичности при эксплуатации, необходимо применение современных материалов, обладающих высокими значениями удельных прочностных характеристик и повышенным сопротивлением усталостному разрушению [1–4].

Неметаллические композиционные материалы по сравнению с металлическими сплавами, применяемыми в конструкции летательных аппаратов, обладают более высокими значениями удельных прочностных характеристик, однако имеют меньшее сопротивление развитию трещин. Совместить в себе преимущества неметаллических композиционных материалов и металлических сплавов способны слоистые металлополимерные композиционные материалы.

Так, за рубежом в конструкции самолетов гражданской авиации находят применение слоистые металлополимерные композиционные материалы, имеющие по сравнению с металлическими сплавами преимущества по трещиностойкости и плотности. Высоких значений удельных прочностных характеристик достигают благодаря использованию угле- и органопластиков, которые в составе металлополимерного материала можно совместить с титановыми сплавами, ввиду отсутствия развития коррозионных повреждений в созданных композициях [5, 6].

В настоящее время не существует отечественных аналогов титанополимерных слоистых материалов, что только подтверждает возникновение острой необходимости в активных исследованиях и разработках в данном направлении. Высокая весовая эффективность титанополимерного слоистого материала позволит рационально его применять при создании конструкций сверхзвукового пассажирского самолета и тем самым повысить их надежность [7].

Проведены исследования и анализ механических свойств разработанных слоистых титанополимерных материалов на основе титановых сплавов в композиции с угле- и органопластиками.

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

Материалы и методы

Для изготовления слоистых титанополимерных материалов на основе титановых сплавов, а также угле- и органопластиков использовали следующие материалы (рис. 1):

- листы титанового сплава марки ОТ4-1 толщиной 0,3 мм производства ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» (поставка по ОСТ1 90218–76);
- листы титанового сплава марки ВТ23М толщиной 0,5 мм производства ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» (поставка по ТУ 1825-719-07510017);
- препрег органопластика марки ВКО-26 производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (поставка по ТУ 13.96.14-026-07545412 «Препрег органопластика марки ВКО-26»);
- препрег углепластика марки ВКУ-68 производства НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ (поставка по ТУ 23.99.14-035-07545412 «Препрег клеевой марки КМКУ-4м.175.УМТ49»).

Листы титанового сплава марок ОТ4-1 толщиной 0,3 мм и ВТ23М толщиной 0,5 мм в состоянии поставки обладают механическими свойствами, представленными в табл. 1.

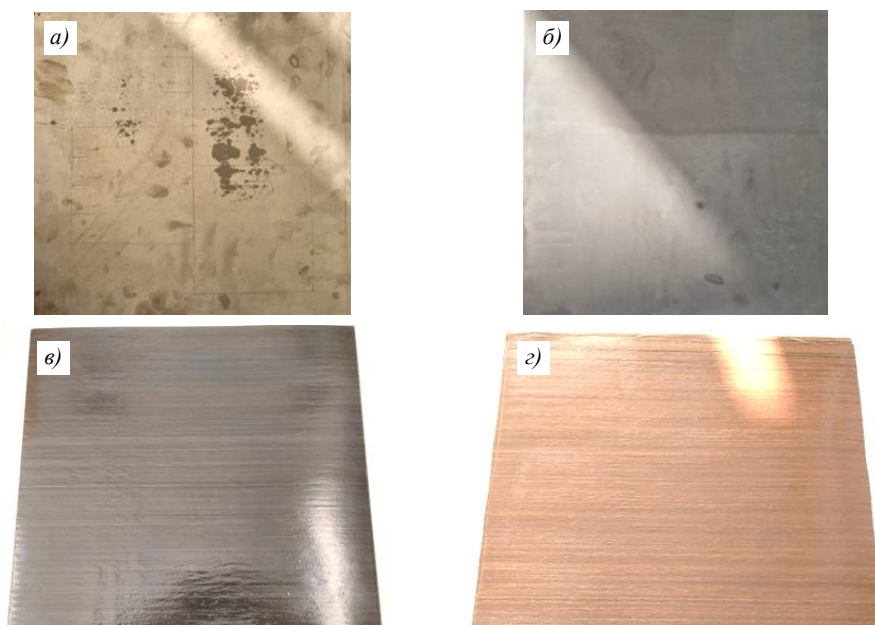


Рис. 1. Внешний вид листов титанового сплава марок ОТ4-1 (а) и ВТ23М (б), а также фрагментов препрегов углепластика марки ВКУ-68 (в) и органопластика марки ВКО-26 (г) для изготовления слоистых титанопolyмерных материалов

Таблица 1

Механические свойства титанового сплава различных марок в состоянии поставки

Механические свойства углеродистого сплава марки МПa в состоянии поставки			
Сплав	$\sigma_{0,2}$	σ_B	$\delta_5, \%$
	МПа		
ОТ4-1	≥ 550	≥ 630	≥ 48
ВТ23М	≥ 1000	≥ 1090	$\geq 12,5$

Препреги угле- и органопластиков марок ВКУ-68 и ВКО-26 соответственно обладают механическими свойствами при растяжении, представленными в табл. 2.

Таблица 2

**Механические свойства при растяжении
препрегов углепластика ВКУ-68 и органопластика ВКО-26**

Препрег	σ_B МПа	E , ГПа
Углепластика ВКУ-68	≥ 1935	≥ 155
Органопластика ВКО-26	≥ 1430	≥ 75

Изготовление слоистых титанопolyмерных материалов происходило по следующей схеме:

- подготовка поверхности заготовок листов титановых сплавов;
- послойная сборка пакета (титан–пластик–титан–пластик–титан);
- сборка вакуумного мешка с заготовками с последующим помещением в автоклав;
- процесс формования по разработанному режиму;
- охлаждение и распрессовка.

В результате изготовлены следующие слоистые титанопolyмерные материалы (рис. 2) в компоновке 3×2 (титан–пластик–титан–пластик–титан) на основе:

- титанового сплава ОТ4-1 и углепластика ВКУ-68;
- титанового сплава ОТ4-1 и органопластика ВКО-26;
- титанового сплава ВТ23М и углепластика ВКУ-68;
- титанового сплава ВТ23М и органопластика ВКО-26.

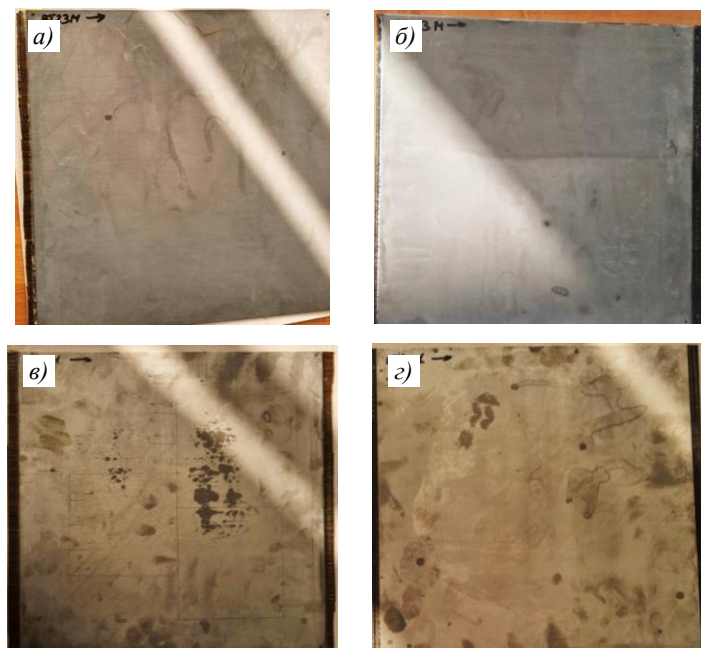


Рис. 2. Титанополимерные материалы после формования в компоновке «листы титанового сплава + органо- или углепластик»: а – BT23M + ВКО-26; б – BT23M + ВКУ-68; в – OT4-1 + ВКУ-68; з – OT4-1 + ВКО-26

Анализ структуры полученных материалов выполняли на оптическом микроскопе Olympus GX51.

Образцы из листов титановых сплавов испытывали на растяжение (E , σ_b) на испытательной машине Zwick/Roell Z 400 в соответствии с ГОСТ 1497–84.

Из препрега органопластика марки ВКО-26 методом автоклавного формования изготовили образцы и исследовали их свойства. Определены следующие физические и физико-механические характеристики образцов данного органопластика: плотность, толщина монослоя, прочность и модуль упругости при растяжении, прочность и модуль упругости при изгибе и прочность при межслойном сдвиге (по ММ 1.2.039–2005, ГОСТ 15139–80, ГОСТ Р 56785–2015, ГОСТ 56810–2015 и ГОСТ 32659–2014 соответственно).

Из клеевого препрега марки КМКУ-4м.175.UMT49 методом автоклавного формования изготовили образцы углепластика марки ВКУ-68 и исследовали их физико-механические характеристики: пределы прочности при растяжении (ГОСТ 56785–2015), сжатии (ГОСТ 33519–2015), межслойном сдвиге образцов (ГОСТ 32659–2014), а также предел прочности при сдвиге клеевых соединений (ГОСТ Р 57834–2017).

Испытания на растяжение (E , σ_b) образцов слоистых титанополимерных материалов осуществляли при температурах 20 и 175 °С на испытательной машине Zwick/Roell Z 400 по ГОСТ 1497–84, а испытания на определение плотности выполняли методом обмера и взвешивания при помощи весов электронных GR-200, штангенциркуля цифрового ШЦЦ-I-200-0,01 и термогигрометра ИВА-6 (модификация ИВА-6Н) в соответствии с ГОСТ 15139–69.

Результаты и обсуждение

Титановые сплавы

Первоначальная задача при изготовлении слоистого композиционного материала на основе титановых сплавов – выбор исходных материалов, в частности титановых сплавов. Для этого проанализированы тенденции применения полуфабрикатов (листов) из титановых сплавов наименьших толщин. Известно, что для изготовления титановых

листов используют сплавы с наилучшей технологической пластичностью, что позволяет получить гарантированно годный полуфабрикат без каких-либо дефектов (например, без трещин) [8–12].

Исследованы изготавливаемые листовые полуфабрикаты из титановых сплавов различных толщин, определены их механические свойства. На основании анализа полученных данных выбраны сплавы марок ОТ4-1 и ВТ23М, которые в большей степени соответствуют необходимым требованиям конструкций для авиастроения [11, 12].

С целью исследования механики разрушения композиции изготавливаемых титанополимерных материалов также проведено моделирование образца. Полученная конечно-элементная модель состоит из трех титановых слоев и двух слоев углепластика, испытываемого на растяжение. Выполненные расчеты позволили установить следующие стадии разрушения титанополимера: разрушение углепластика, образование шейки в титановых слоях и разрушение титановых слоев. Кроме того, можно предположить локальное нарушение связи «титан–углепластик» в зоне, где и происходит разрыв слоев. При этом, как видно из цветовой индикации на рис. 3, а, напряжения в слоях распределяются неравномерно, достигая более высокого уровня в неметаллической составляющей (красный цвет) [3].

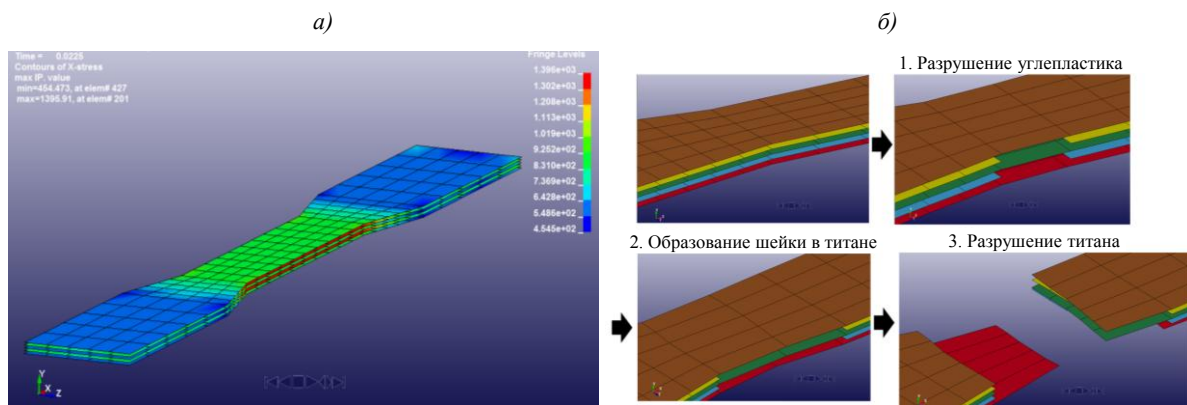


Рис. 3. Модель образца слоистого титанополимерного материала (а) и стадии его разрушения (б)

Все сказанное ранее подтверждается анализом графика «напряжение–время» (рис. 4) для конечных элементов в зоне разрушения.

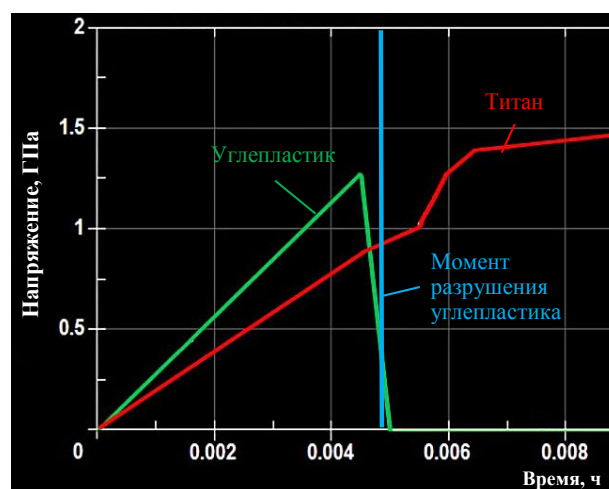


Рис. 4. Зависимость «напряжение–время» для разрушаемых элементов образца титанополимерного материала, испытываемого по схеме с постоянно возрастающей нагрузкой

Из данных, представленных на рис. 4, видно, что в композиционном материале разрушение первоначально происходит в углепластике в тот момент, когда величина прикладываемого напряжения в титановом листе еще не достигает его предела прочности. Данная модель является вспомогательной для понимания механики разрушения слоистого титанополимерного материала. В дальнейшем необходимо в большей степени детализировать зону непосредственного разрушения для получения более точной картины и стадий разрушения. Однако полученные результаты дают общее понимание о влиянии каждого компонента на механические свойства итоговой структуры.

Полимерные материалы

Подбор полимерной составляющей является следующей и не менее важной задачей при создании слоистого титанополимерного материала. Для выбора связующих и армирующих наполнителей полимерных композиционных материалов проведен анализ научно-технической информации в области технологии изготовления клевого препрега и композиционного материала на его основе. Исходя из зарубежного опыта сделан вывод, что наилучшие показатели свойств демонстрируют угле- и органопластики.

Широкое применение при изготовлении препрегов по расплавной технологии получили эпоксидные связующие на основе модифицированных высокопрочных клеевых композиций с регулируемыми характеристиками (вязкоупругими, прочностными, деформационными и т. д.). Среди номенклатуры клеевых связующих особо следует отметить связующее марки ВСК-14-4м, обладающее наибольшей рабочей температурой (175 °С). Данное связующее обеспечивает высокую адгезию к титановым сплавам и хорошую совместимость с армирующими (арамидным и углеродным) наполнителями. Клеевое связующее марки ВСК-14-4м с работоспособностью до 175 °С широко используется в авиационной отрасли при производстве клеевых препрегов на основе стеклонаполнителей для изготовления деталей из полимерных композиционных клеевых материалов, в том числе сотовой и слоистой конструкций [13, 14].

По результатам проведенного анализа данных для препрега углепластика, предназначенного для использования в составе слоистого титанополимерного материала, выбрано отечественное клеевое связующее марки ВСК-14-4м с рабочей температурой до 175 °С, обладающее пределом прочности при сдвиге отвержденного образца при температуре 20 °С, равным $\geq 21,0$ МПа, при температуре 175 °С: $\geq 22,5$ МПа; массовая доля летучих веществ составила 1,6–1,7 %.

В настоящее время в связи с трудностями в поставке углеродных армирующих наполнителей ряда зарубежных фирм возникла необходимость разработки препрегов на основе альтернативных высокопрочных жгутовых углеродных наполнителей. Для достижения высоких значений прочности углепластика (на основании научно-технического задела) для получения препрега и углепластика на его основе выбран отечественный углеродный жгутовой наполнитель марки UMT49S-12K-EP.

Исследованы и выбраны технологические режимы изготовления препрега на основе клеевого связующего марки ВСК-14-4м с рабочей температурой до 175 °С и отечественного углеродного наполнителя марки UMT49S-12K для получения препрегов требуемого качества (без видимых дефектов – перетяжки, раздвижки волокон) и обеспечения отклонения по содержанию связующего в препрегах не более 2 % (по массе) от номинальной величины (39 ± 2 % (по массе) – слои для формирования углепластика заданной толщины; 63 ± 2 % (по массе) – слой, образующий контактную пару титан/полимер). Технология изготовления препрега позволяет достичь довольно высокого уровня свойств. Основные характеристики данного материала представлены в табл. 3.

Кроме того, по результатам проведенного анализа данных для изготовления препрега и органопластика на его основе выбрано арамидное волокно Русар-НТ и связующее марки ВСК-14-4м [13, 14].

Таблица 3

Свойства углепластика марки ВКУ-68

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств*
Предел прочности, МПа: при растяжении при сжатии при межслойном сдвиге	20	<u>1880–1990</u> 1935
	175	<u>1690–2010</u> 1860
	20	<u>1140–1290</u> 1235
	175	<u>770–990</u> 865
	20	<u>68–79</u> 73
Модуль упругости при растяжении, ГПа	20	<u>149–160</u> 155
	175	<u>140–148</u> 148

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

Определено, что для получения препрега органопластика необходимо следующее:

- оптимальное содержание связующего в препреге должно быть в диапазоне от 34 до 50 % (по массе) (при поверхностной плотности препрега 240–360 г/м²);
- отклонение по содержанию связующего в препреге должно составлять не более 2 % (по массе);
- двухсторонний способ нанесения связующего (по сравнению с односторонним) позволяет получить более качественный препрег с равномерным нанесением связующего;
- при температуре <80 °С степень проникновения связующего в объем армирующего наполнителя недостаточна для качественной пропитки армирующего наполнителя связующим. При температуре 140 °С благодаря снижению вязкости связующего происходит его вытекание за пределы армирующего наполнителя.

В результате изготовлен органопластик марки ВКО-26, обладающий высоким уровнем свойств, представленных в табл. 4.

Таблица 4

Свойства органопластика марки ВКО-26

Свойство	Температура испытания, °С	Значения свойств*
Плотность, г/см ³	20	<u>1,383–1,392</u> 1,388
Толщина монослоя, мм	20	<u>0,202–0,204</u> 0,203
Предел прочности, МПа: при растяжении при изгибе при межслойном сдвиге	20	<u>1390–1530</u> 1430
	150	<u>1200–1320</u> 1270
	20	<u>720–730</u> 720
	150	<u>400–415</u> 405
	20	<u>68–73</u> 71
	150	<u>40–50</u> 48
Модуль упругости при растяжении, ГПа	20	<u>72–78</u> 75

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

Формование слоистого титанополимерного материала

Формование заготовок слоистого титанополимерного материала проводили в автоклаве Magnabosco с максимальной температурой нагрева 250 °С и максимальным давлением в вакууме 0,098 МПа по следующей схеме:

- помещение заготовки в вакуумном мешке в автоклав;
- создание под мешком разряжения;
- повышение температуры в автоклаве и выдерживание заготовки;
- увеличение давления в автоклаве при сохранении разряжения в мешке, отключение вакуум-насоса и контроль на протяжении всего процесса отверждения герметичности вакуумного мешка;
- повышение температуры в автоклаве и выдерживание заготовки под давлением;
- охлаждение заготовки под давлением (без принудительного охлаждения), а затем ее распрессовка [15–17].

Варианты составов титанополимерных материалов могут быть следующие:

- листы сплава BT23M + органопластик ВКО-26;
- листы сплава BT23M + углепластик ВКУ-68;
- листы сплава OT4-1 + органопластик ВКО-26;
- листы сплава OT4-1 + углепластик ВКУ-68.

Схема комбинации слоев титанового сплава и углепластика представлена на рис. 5. На изготовленных титанополимерных материалах визуальных дефектов (трещин, расслоений и т. д.) не обнаружено.

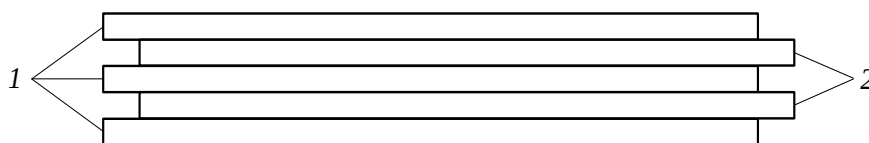


Рис. 5. Схема комбинации слоев титанополимерного материала (1 – лист титанового сплава; 2 – угле- или органопластик)

Для проведения испытаний на определение основных физико-механических свойств (механических свойств при растяжении, плотности методом обмера и взвешивания) слоистые титанополимерные материалы разрезали на заготовки под образцы. С целью минимизации случаев расслоения образцы изготавливали следующим образом: заготовки под образцы вырезали методом гидроабразивной резки с последующей доводкой образцов до финальных размеров на токарных и фрезерных станках. В основном на полученных образцах видимые расслоения или иные дефекты отсутствуют (процент отбракованных образцов крайне мал). Однако для минимизации возникновения брака в процессе механической обработки материалов работы по оптимизации данного процесса (в том числе по технологии сверления отверстий) необходимо продолжать для обеспечения оптимальной технологичности в условиях промышленного изготовления.

Результаты испытаний образцов из слоистых титанополимерных материалов на определение их механических свойств (в том числе при повышенных температурах) и плотности представлены в табл. 5 и 6.

Образцы, полученные из слоистого титанополимерного материала на основе листов из титанового сплава марки BT23M, показывают гораздо более высокий уровень предела прочности, чем образцы из слоистого титанополимерного материала на основе листов из титанового сплава марки OT4-1.

Таблица 5

**Результаты испытаний на растяжение образцов из слоистых
титанополимерных материалов различного состава при температуре 20 °С**

Состав материала	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа	Плотность, г/см ³
ОТ4-1 + ВКУ-68	120	1140	2,95
	119	1090	
	116	1150	
ОТ4-1 + ВКО-26	95	770	3,03
	96	820	
	97	790	
ВТ23М + ВКУ-68	120	1380	3,75
	121	1390	
	118	1350	
ВТ23М + ВКО-26	106	1210	3,5
	104	1220	
	106	1240	

Таблица 6

**Результаты испытаний на растяжение образцов из слоистых
титанополимерных материалов различного состава при температуре 175 °С**

Состав материала	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа
ОТ4-1 + ВКУ-68	107	1100
	102	1000
	104	1000
ОТ4-1 + ВКО-26	68	520
	63	455
	65	440
ВТ23М + ВКУ-68	113	1060
	104	1120
	109	1010
ВТ23М + ВКО-26	94	1010
	90	980
	88	950

Следует также отметить, что явно выделяются образцы из материала на основе сплава ВТ23М и углепластика ВКУ-68, показывающие наилучшие свойства среди всех вариантов составов. Это свидетельствует о необходимости проведения дополнительных всесторонних исследований характеристик материала указанного состава, значения которых определяют возможность применения данных материалов в конкретных агрегатах и изделиях авиационной техники как общего, так и специального назначения [18–21].

Заключения

Анализ результатов проведенных исследований показывает, что слоистые титанополимерные материалы способны обеспечить достаточно высокий уровень прочностных характеристик, тем самым составив конкуренцию материалам-аналогам по применению, к которым можно отнести металлополимерные материалы группы СИАЛ, а также высокопрочные листовые полуфабрикаты из титановых сплавов, таких как Т-6-4, ВТ6 и ВТ23М. Кроме того, установлено, что титанополимерные материалы

по прочностным характеристикам заметно превосходят перечисленные аналоги, при этом обладают гораздо меньшей (по сравнению с листовыми титановыми полуфабрикатами) плотностью (от $\sim(15-20)$ %) благодаря наличию в их составе высокого процентного содержания препрегов угле- или органопластиков.

Следует также отметить, что значения основных физических (плотность) и механических прочностных свойств, а также толщины материала в целом могут регулироваться путем изменения количества слоев пластика и титана, а также монослоев пластиков в зависимости от требований, предъявляемых к конкретной детали и условиям ее эксплуатации.

Сделан также вывод о необходимости продолжения исследований данной группы материалов с целью оптимизации процессов механической обработки (в частности, процессов сверления и резки) слоистых титанополимерных материалов.

Возможность достижения высоких значений прочностных характеристик в совокупности с низкой плотностью делает актуальным применение класса слоистых титанополимерных материалов в изделиях авиационной техники как общего, так и специального назначения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ К.Е. Куцевичу и Н.А. Соловьевой за сотрудничество в исследованиях в области препрегов угле- и органопластиков, а также А.В. Князеву и М.А. Далину за сотрудничество в области подготовки поверхности листов из титановых сплавов и методики неразрушающего контроля.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Доминанта национальной технологической инициативы. Проблемы ускорения развития аддитивных технологий в России // Металлы Евразии. 2017. № 3. С. 2–6.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
4. Железина Г.Ф., Войнов С.И., Кулагина Г.С., Соловьева Н.А. Опыт применения расплавных полимерных связующих для препрегов органопластиков // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 3. С. 378–385.
5. Панин П.В., Ночовная Н.А., Каблов Д.Е., Алексеев Е.Б., Ширяев А.А., Новак А.В. Практическое руководство по металлографии сплавов на основе титана и его интерметаллидов: учеб. пособие / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2020. 200 с.
6. Железина Г.Ф., Кулагина Г.С., Шульдешова П.М., Черных Т.Е. Органопластики на основе термостойких полимерных волокон и матриц // Труды ВИАМ. 2021. № 5 (99). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-78-86.
7. Арисланов А.А., Гончарова Л.Ю., Ночовная Н.А., Гончаров В.А. Перспективы использования титановых сплавов в слоистых композиционных материалах // Труды ВИАМ. 2015. № 10. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-4-4.
8. Глазунов С.Г., Ясинский К.К. Титановые сплавы для авиационной техники и других отраслей промышленности // Технология легких сплавов. 1993. № 7–8. С. 47–54.
9. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974. 368 с.
10. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: справочник. М.: ВИАМ; МАТИ, 2009. 520 с.

11. Моисеев В.Н. Бета-титановые сплавы и перспективы их развития // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1998. № 12. С. 11–14.
12. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si–β-стабилизаторы // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
13. Железина Г.Ф., Тихонов И.В., Черных Т.Е., Бова В.Г., Войнов С.И. Арамидные волокна третьего поколения Русар-НТ для армирования органотекстолитов авиационного назначения // *Пластические массы*. 2019. № 3–4. С. 43–47.
14. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2022). DOI: 10.16577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
15. Войнов С.И., Железина Г.Ф., Ильичев А.В., Соловьева Н.А. Исследование механических характеристик слоистого металлополимерного композиционного материала на основе листов алюминия и слоев углепластика // *Вопросы материаловедения*. 2018. № 4 (96). С. 20–28.
16. Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 513 p.
17. Boyer R.R., Briggs R.D. The Use of β Titanium Alloys in the Aerospace Industry // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2005. Vol. 14 (6). P. 681–685.
18. Яковлев А.Л., Ночовная Н.А., Путырский С.В., Крохина В.А. Титанополимерные слоистые материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № S2. С. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-56-62.
19. Дуюнова В.А., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Огурцов П.С., Сомов А.В. Методы формообразования металлополимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-65-77.
20. Kazemi M.E., Shanmugam L., Yang L., Yang J. A review on hybrid titanium composite laminates (HTCLs) with focuses on surface treatments, fabrications, and mechanical properties // *Composites. Part A*. 2020. No. 128. Art. 15.
21. Xin L., Xin Z., Jinglei Y. et al. Mechanical behavior of Ti/CFRP/Ti laminates with different surface treatments of titanium sheets // *Composite structures*. 2016. No. 12. Art. 33.

References

1. Kablov E.N. Dominant of national technological initiative. Problems of accelerating the development of additive technologies in Russia. *Metally of Evrazii*, 2017, no. 3, pp. 2–6.
2. Kablov E.N. What to make the future from? The materials of the new generation, the technology of their creation and processing are the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
3. Kablov E.N. New generation materials and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
4. Zhelezina G.F., Voinov S.I., Kulagina G.S., Solovyova N.A. Experience in the use of melting polymer binders for the prepares of organoplastics. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2020, vol. 93, no. 3, pp. 378–385.
5. Panin P.V., Night N.A., Kablov D.E., Alekseev E.B., Shiryayev A.A., Novak A.V. *Practical guide for metallography of alloys based on titanium and its intermetallids*: textbook. Ed. E.N. Kablov. M.: VIAM, 2020. 200 p.
6. Zhelezina G.F., Kulagina G.S., Shuldeshova P.M., Chernykh T.E. Organoplastics based on heat-resistant polymer fibers and matrices. *Trudy VIAM*, 2021, no. 5 (99), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-78-86.
7. Arislanov A.A., Goncharova L.J., Nochovnaya N.A., Goncharov V.A. Prospects for the use of titanium alloys in laminated composite materials. *Trudy VIAM*, 2015, no. 10, paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 17, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-4-4.
8. Glazunov S.G., Yasinsky K.K. Titanium alloys for aviation equipment and other industries. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 1993, no. 7–8, pp. 47–54.

9. Glazunov S.G., Moiseev V.N. *Structural titanium alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1974, 368 p.
10. Ilyin A.A., Kolachev B.A., Polkin I.S. *Titanium alloys. Composition, structure, properties: reference*. Moscow: VILS; MATI, 2009, 520 p.
11. Moiseev V.N. Beta-titan alloys and prospects for their development. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 1998, no. 12, pp. 11–14.
12. Kablov E.N., Kashapov O.S., Medvedev P.N., Pavlova T.V. Study of a $\alpha + \beta$ -titanium alloy based on a system of Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -stabilizing alloying elements. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
13. Zhelezina G.F., Tikhonov I.V., Blacks, I.E., Bova V.G., Voinov S.I. Third-generation Aramid fibers of Rusar-n for reinforcement of organotextolites of aviation purposes. *Plasticheskiye massy*, 2019, no. 3–4, pp. 43–47.
14. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 17, 2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
15. Voinov S.I., Zhelezina G.F., Ilyichev A.V., Solovyova N.A. The study of the mechanical characteristics of layered metallomantic compositional material based on aluminum sheets and layers of carbon fiber. *Voprosy materialovedeniya*, 2018, no. 4 (96), pp. 20–28.
16. Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, 513 p.
17. Boyer R.R., Briggs R.D. The Use of β Titanium Alloys in the Aerospace Industry. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2005, vol. 14 (6), pp. 681–685.
18. Yakovlev A.L., Nochovnaya N.A., Putyrskiy S.V., Krohina V.A. Titanium-polymer laminated materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. S2, pp. 56–62. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-56-62.
19. Duyunova V.A., Serebrennikova N.Yu., Nefedova Yu.N., Sidelnikov V.V., Somov A.V. Methods of forming metal-polymer composite materials (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 17, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-65-77.
20. Kazemi M.E., Shanmugam L., Yang L., Yang J. A review on hybrid titanium composite laminates (HTCLs) with focuses on surface treatments, fabrications, and mechanical properties. *Composites. Part A*, 2020, no. 128, art. 15.
21. Xin L., Xin Z., Jinglei Y. et al. Mechanical behavior of Ti/CFRP/Ti laminates with different surface treatments of titanium sheets. *Composite structures*, 2016, no. 12, art. 33.

Информация об авторах

Толстик Алексей Александрович, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Арисланов Аскаджон Абдурасулович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Путырский Станислав Владимирович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Aleksey A. Tolstikov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Askadzhon A. Arislanov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Stanislav V. Putyrskiy, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 30.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 31.08.2022.

The article was submitted 30.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 31.08.2022.

Научная статья

УДК 541.182

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-32-41

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗОЛЕЙ ОКСИДА ИТТРИЯ

Ю.Е. Лебедева¹, А.С. Чайникова¹, Н.Е. Щеголева¹, И.О. Беляченков¹, М.В. Турченко¹

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

Аннотация. Синтезированы золи оксида иттрия с содержанием Y_2O_3 в количестве 1, 5 и 10 % (по массе). Проведено исследование структуры и свойств золей: размера и морфологии частиц, ζ -потенциала. По результатам исследования методом фотонной корреляционной спектроскопии определено распределение размеров частиц в золях. Средний размер частиц для золь с содержанием оксида иттрия 1 % (по массе) составил 49,3 нм; 5 % (по массе): 67 нм и 10 % (по массе): 232 нм. По результатам исследования методом рентгенофлуоресцентного анализа средний размер кристаллитов нанопорошка оксида иттрия составил 38,5 нм, что коррелирует с результатами исследования методом просвечивающей электронной микроскопии: 30–50 нм. С повышением концентрации оксида иттрия ζ -потенциал золей увеличивается с –0,14 до –3,21 мВ, однако является достаточно небольшим и свидетельствует о низкой агрегативной устойчивости золей.

Ключевые слова: оксид иттрия, золь, керамические материалы, спекание, золь-гель метод, фазообразование

Для цитирования: Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С., Щеголева Н.Е., Беляченков И.О., Турченко М.В. Синтез и исследование свойств золей оксида иттрия // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-32-41.

Scientific article

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF YTTRIUM OXIDE SOLS

Yu.E. Lebedeva¹, A.S. Chainikova¹, N.E. Shchegoleva¹, I.O. Belyachenkov¹, M.V. Turchenko¹

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

Abstract. Sols of yttrium oxide with a Y_2O_3 content of 1, 5, and 10 wt. % have been synthesized. The structure and properties of sols have been studied: particle size and morphology, ζ -potential. According to the results of the study by photon correlation spectroscopy, the distribution of particle sizes in sols was determined: the average particle size was 49.3 nm for a sol with a Y_2O_3 content of 1 wt. %, 67 nm for a sol with a Y_2O_3 content of 5 wt. % and 232 nm for a sol with a Y_2O_3 content 10 wt. %. According to the results of XRD studies, the average size of crystallites of yttrium oxide nanopowder was 38.5 nm, which correlates with the results of the TEM study – 30–50 nm. The ζ -potential of the sols decreases with an increase in the concentration of yttrium oxide from –0.14 mV to –3.21 mV, however, it is quite small and indicates a low aggregative stability of the sols.

Keywords: yttrium oxide, sol, ceramic materials, sintering, sol-gel method, phase formation

For citation: Lebedeva Yu.E., Chainikova A.S., Shchegoleva N.E., Belyachenkov I.O., Turchenko M.V. Synthesis and study of the properties of yttrium oxide sols. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-32-41.

Введение

Соединения иттрия могут использоваться в различных областях промышленности. Так, например, бориды, сульфиды и оксиды иттрия служат материалом для производства катодов мощных генераторных установок, тиглей для плавления тугоплавких металлов [1, 2]. Муллитовая керамика, обладая хорошими электрофизическими свойствами и рядом ценных физико-технических свойств (таких как высокие тугоплавкость и термостойкость, сравнительно низкий температурный коэффициент линейного расширения, повышенная химическая стойкость), находит широкое применение в технике. Однако получение плотной мелкокристаллической муллитовой керамики без добавок по обычной технологии затруднено из-за сравнительно высокой температуры синтеза муллита ($\sim 1450^\circ\text{C}$) и последующего обжига изделий ($\sim 1750^\circ\text{C}$), а также из-за низкой активности получаемых порошков вследствие их существенной рекристаллизации. Введение всего 1 % (по массе) оксида иттрия (Y_2O_3) способствует улучшению спекаемости муллитовых порошков, особенно при низких температурах ($1400\text{--}1500^\circ\text{C}$). Это позволяет получать такую же плотность керамики при температуре на $100\text{--}150^\circ\text{C}$ меньше, которую имеют образцы без добавок, обожженные при 1630°C [3]. Одним из возможных вариантов применения оксида иттрия является его использование в качестве стабилизирующей добавки при получении мелкозернистой циркониевой керамики – например, жаропрочного материала циттрит, обладающего значительной твердостью, высокой температурой плавления, низкой упругостью пара и малой химической активностью. Все эти свойства реализуются при искажении решетки моноклинного диоксида циркония посредством введения в состав керамики другого оксида-модификатора (стабилизирующего оксида). Для стабилизации оксида циркония хорошо подходят ионы Y^{3+} и Yb^{3+} . Система $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ часто применяется в технологии твердых электролитов и нагревательных элементов из оксида циркония (ZrO_2). Это связано с тем, что кубические твердые растворы оксидов Y_2O_3 и ZrO_2 обладают наибольшей стабильностью свойств в области как низких, так и высоких температур. Так, материал циттрит обладает минимальной теплопроводностью и сохраняет свои свойства до высоких температур ($>1600^\circ\text{C}$). Он зарекомендовал себя в качестве абразивов, может применяться в износо- и коррозионностойком режущем инструменте, уплотнителях и подшипниках, высокотемпературных огнеупорах и сверхпроводниках, защитных керамических покрытиях, кислородных сенсорах для автомобильных двигателей и искусственных драгоценных камнях [4]. Известен также другой керамический материал – иттрийлокс (это твердый раствор системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Th}_2\text{O}_4$), который для видимой части спектра прозрачен, как стекло, и, кроме того, хорошо пропускает инфракрасные лучи. Из него изготавливают смотровые глазки высокотемпературных печей [5]. Прозрачная керамика из оксида иттрия обладает высоким светопропусканием в видимой и инфракрасной (ИК) области спектра, повышенной температурой плавления и термостойкостью, а также имеет высокие механические и электрофизические свойства. Соединения иттрия широко используются при производстве кинескопов (красные люминофоры характеризуются высокой яркостью свечения). В Японии для этой цели применяют $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, специалисты других стран отдают предпочтение ортованадату иттрия (YVO_4) [6]. Люминофор на основе оксида иттрия, активированный 4–5 % (мольн.) европия, хорошо известен в качестве источника красной составляющей спектра излучения и нашел широкое применение в электронно-лучевых трубках, дисплеях, различных люминесцентных устройствах [7].

Высокий интерес к нанопорошкам оксида иттрия связан с тем, что они являются исходным материалом при спекании оптической керамики – перспективного материала для твердотельных лазеров [8].

Кислородсодержащие соединения иттрия чаще всего применяются как модифицирующие или стабилизирующие добавки: при модифицировании, спекании и стабилизации керамики. Для достижения равномерного распределения в композициях таких

добавок их целесообразно вводить в высокодисперсном виде, например в виде зольей [9–13]. Гидрозоли оксидов и гидроксидов относят к лиофобным дисперсным системам с лиофилизированной межфазной поверхностью. По сравнению с большинством лиофобных систем они имеют относительно невысокое межфазное натяжение, которое, однако, не столь низкое, чтобы они образовались самопроизвольно. В отличие от лиофильных дисперсных систем гидрозоли гидроксидов могут быть агрегативно устойчивыми лишь кинетически и коагулируют в определенных условиях. Их устойчивость к коагуляции (как и других лиофобных систем) с водной дисперсионной средой в значительной степени определяется электростатическим фактором, действие которого зависит от электроповерхностных свойств частиц, ионной силы и pH дисперсионной среды. В то же время агрегативная устойчивость гидрозолей оксидов и гидроксидов во многих случаях обусловлена действием и других факторов – неэлектростатической природы. Существенное значение в гидрофилизации поверхности частиц и, соответственно, стабилизации таких систем может иметь образование поверхностных полимолекулярных слоев из ориентированных определенным образом диполей воды. Таким же образом на агрегативную устойчивость гидрозолей оксидов и гидроксидов может влиять наличие на поверхности их частиц ионизированных гель-слоев, имеющих довольно большую толщину. Для гидрозолей оксидов и гидроксидов характерны изменения величины и знака заряда поверхности частиц при увеличении или уменьшении pH дисперсионной среды. В результате этого изменяется влияние сил электростатического отталкивания на взаимодействие частиц, соответственно, изменяется и их устойчивость к агрегации. Для каждого золя существует определенная область значений pH среды, в которой он не коагулирует. Диапазон значений pH-устойчивости для разных гидрозолей оксидов, гидроксидов и оксогидроксидов может варьироваться от нескольких десятых долей до нескольких единиц значений pH дисперсионной среды. Частицы в гидрозолях оксидов ZrO_2 , SiO_2 , TiO и в смешанных золях системы CeO_2 – ZrO_2 не агрегируют в довольно широкой области значений pH среды. Для гидрозолей оксидов CuO , CeO_2 и $AlOOH$, а также для зольей оксидов ZnO_2 и $EuOOH$ область агрегативной pH-устойчивости находится в более узком диапазоне значений pH дисперсионной среды [14].

Золь оксида иттрия перспективен для применения в качестве спекающей добавки при получении керамики, в качестве стабилизатора керамики на основе оксида циркония, а также для производства термоупрочненной глиноземной и другой керамики [15–20].

Цель данной работы – синтез зольей с разной концентрацией нанопорошка оксида иттрия (1, 5 и 10 % (по массе)) и исследование их структуры и свойств (стабильности, размера и морфологии частиц, ζ -потенциала).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ 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») [21].

Материалы и методы

В данном исследовании в качестве исходных компонентов для приготовления зольей оксида иттрия с содержанием нанопорошка Y_2O_3 в количестве 1, 5 и 10 % (по массе) использовали нанопорошок оксида иттрия китайского производства, дистиллированную воду и органическую кислоту.

Золи готовили путем последовательного добавления компонентов с применением магнитной мешалки.

Приготовленные золи исследовали методами ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА). Исследование структуры нанопорошка оксида иттрия проводили с применением светлопольных и темнопольных методик на просвечивающем электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рентгеноструктурный анализ нанопорошка и зольей оксида иттрия выполнен с применением дифрактометра, в монохроматическом излучении $\text{Cu } K_{\alpha}$, в диапазоне углов 2θ от 10 до 130 градусов и с выдержкой 30 с. Расшифровка дифрактограмм проведена с использованием программного обеспечения. Определение размера частиц и ζ -потенциала зольей оксида иттрия проводили на анализаторе размера частиц, принцип работы которого основан на методе статического и динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии). Размер диспергированных в жидкости частиц и молекулярную массу полимерных молекул определяли измерением корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света и интегральной интенсивности рассеяния. Принцип измерения ζ -потенциала основан на методе динамического рассеяния света в режиме измерения скорости потока (в режиме лазерного доплеровского анемометра). Измерения проводили при мощности лазера 2–5 мВ.

Результаты и обсуждение

Структуру нанопорошка оксида иттрия исследовали методами РФА и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1 и 2).

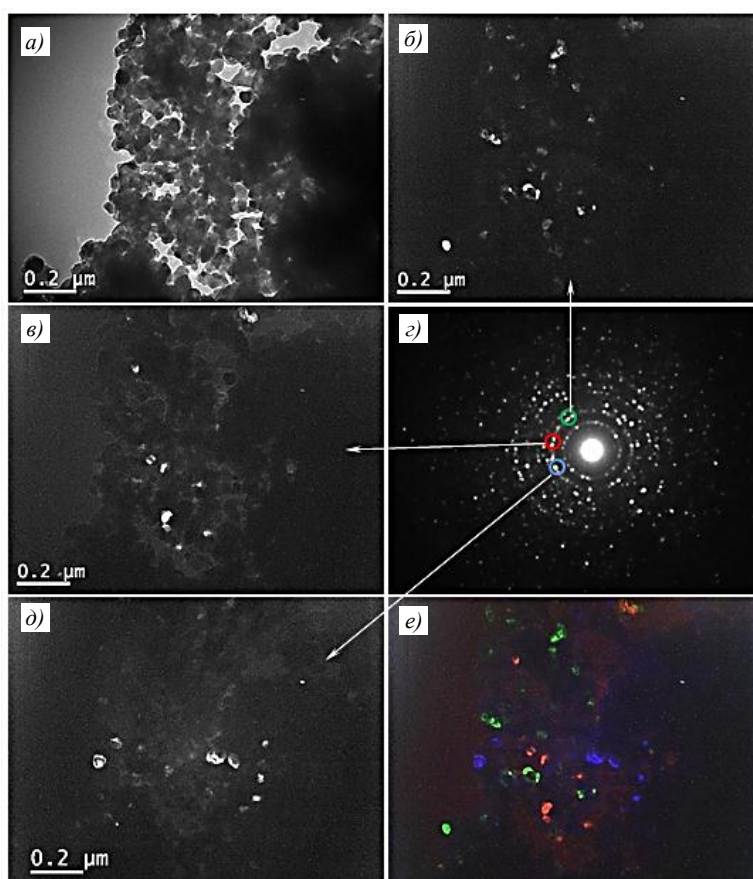


Рис. 1. Результаты исследования структуры нанопорошка оксида иттрия, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии: *a* – светлопольный снимок; *б*, *в*, *д* – темнопольные снимки в различных фрагментах одного из колец, сформированных при дифракции электронов на частицах нанопорошка; *е* – совмещенная (в каналах красного, зеленого и синего цвета) картина трех темнопольных снимков (*б*, *в*, *д*); *з* – дифракционная картина

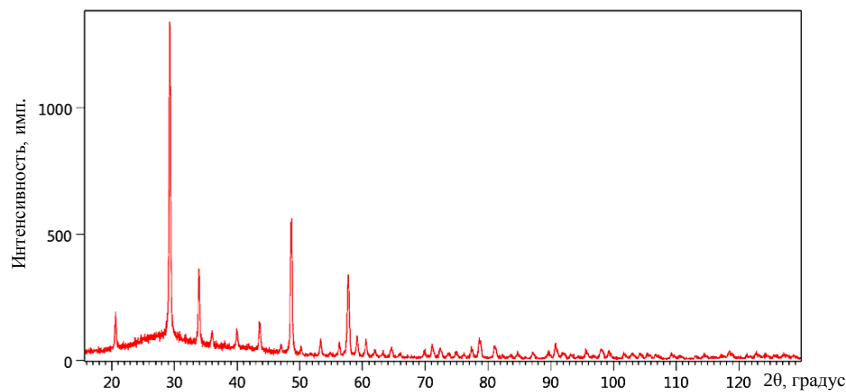
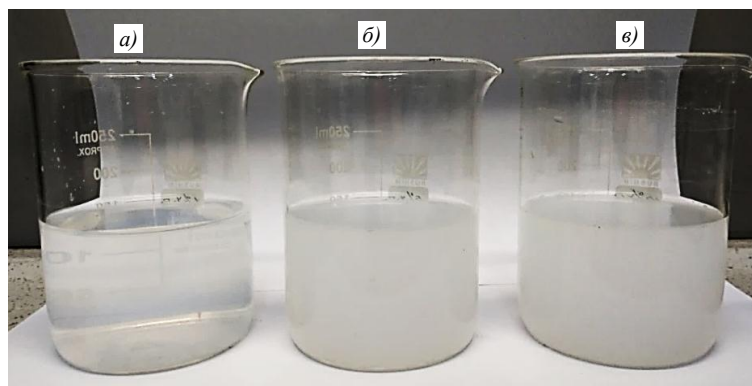


Рис. 2. Дифрактограмма нанопорошка оксида иттрия

На темнопольных снимках видны отдельные частицы размером $\sim(30\text{--}50)$ нм. Следует учитывать, что на дифракции могут появляться рефлексы в результате двойного брэгговского отражения (когда дифрагированные на одной частице электроны претерпевают повторную дифракцию на кристаллических плоскостях второй частицы). Такое обычно наблюдается на перекрывающихся частицах с «удачной» ориентировкой, т. е. некоторые светлые участки на темных полях могут быть не самими частицами, а областями их перекрытия. По результатам РФА средний размер кристаллитов нанопорошка оксида иттрия составляет 38,5 нм.

На рис. 3 представлена фотография синтезированных золей оксида иттрия с концентрацией нанопорошка Y_2O_3 в количестве 1, 5 и 10 % (по массе). Значение pH золей составило 7,1–7,5.

Рис. 3. Фотография золей оксида иттрия с концентрацией нанопорошка Y_2O_3 в количестве 1 (а), 5 (б) и 10 % (по массе) (в)

Устойчивость полученных золей определяли визуально: потерей устойчивости считалось осаждение частиц (образование осадка), гелеобразование и расслоение. Устойчивость золя оксида иттрия с содержанием Y_2O_3 в количестве 1, 5 и 10 % (по массе) составила 97, 75 и 68 дней соответственно.

Методом фотонной корреляционной спектроскопии определяли распределение частиц по размерам в золях (рис. 4). Для золя с содержанием оксида иттрия 1 % (по массе) количество частиц размером 49,3 нм составило 75 %, размером 471 нм: 25 %; с содержанием 5 % (по массе) количество частиц размером 39 нм составило 17 %, размером 95 нм: 83 %; с содержанием 10 % (по массе) количество частиц размером 86,9 и 377 нм составило по 70 %. С повышением концентрации нанопорошка оксида иттрия средний размер частиц в золях увеличивается, что, по-видимому, связано с их агрегацией. По результатам РФА размер частиц золей составил 36,7 нм.

Методом динамического рассеяния света в режиме измерения скорости потока (в режиме лазерного доплеровского анемометра) определяли ζ -потенциал золей. С повышением концентрации оксида иттрия значения ζ -потенциала золей увеличиваются:

Концентрация оксида иттрия, % (по массе)	ζ -потенциал, мВ
1	$(-0,14 \pm 1,76) \cdot 10^{-3}$
5	$(-2,31 \pm 2,3) \cdot 10^{-2}$
10	$(-3,21 \pm 3,18) \cdot 10^{-2}$

Чем больше указанная величина, тем более агрегативно устойчив золь. В данном случае ζ -потенциал золей достаточно низкий, что коррелирует с их невысокой агрегативной устойчивостью (68–97 дней).

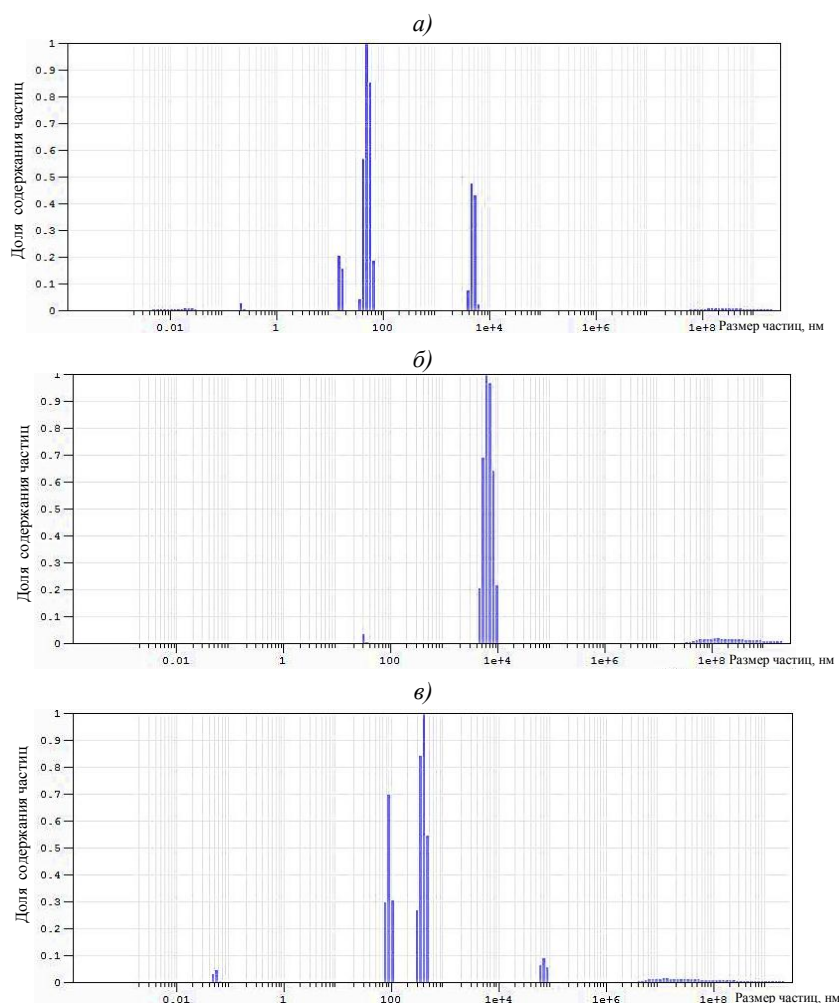


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц по размерам в золях оксида иттрия с содержанием Y_2O_3 в количестве 1 (а), 5 (б) и 10 % (по массе) (в)

Проведено исследование золей оксида иттрия методом ДСК в интервале температур 20–400 °С. На рис. 5 представлены кривые, полученные данным методом, для золей с концентрацией Y_2O_3 в количестве 1 и 5 % (по массе), а также для высушенного золя с концентрацией Y_2O_3 10 % (по массе). Эндотермические пики при температуре 118–120 °С соответствуют удалению воды. Для высушенного золя с концентрацией оксида иттрия 10 % (по массе) данный пик практически сглажен.

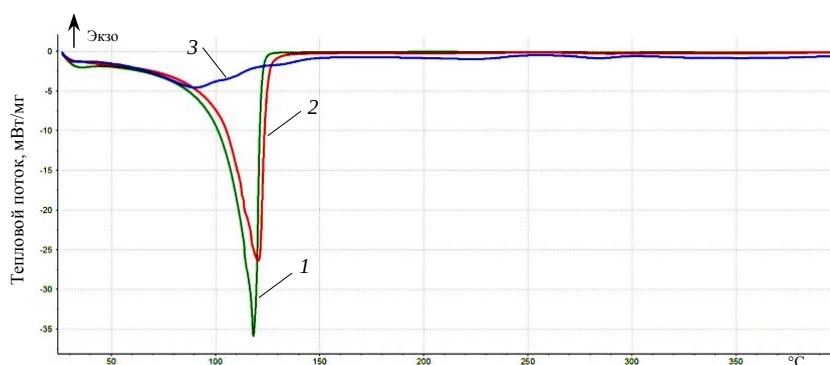


Рис. 5. Результаты исследования (выполненного методом дифференциальной сканирующей калориметрии) зольей оксида иттрия с содержанием Y_2O_3 в количестве 1 (1), 5 (2) и 10 % (по массе) (3)

Золи оксида иттрия также исследовали методом ИК-спектроскопии (рис. 6). Для зольей с содержанием оксида иттрия 1 и 5 % (по массе) снимали ИК-спектры в жидком состоянии, а с содержанием 10 % (по массе) – в высушенном состоянии. Широкая полоса поглощения при частоте колебаний $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ обусловлена антисимметричными и симметричными валентными колебаниями связи OH^- . Деформационным колебаниям воды соответствуют выраженные при частоте колебаний $1556\text{--}1642\text{ см}^{-1}$ пики. Полоса поглощения при частоте колебаний $1450\text{--}1451\text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям углеводородной группы органической кислоты. Полосы поглощения при частоте колебаний $605,5\text{--}610$; $661,1$ и $691,2\text{--}694,5\text{ см}^{-1}$ соответствуют полосам поглощения связи $Y-O-Y$ и для связи $-C=O$ органической кислоты. Для золя с содержанием оксида иттрия 10 % (по массе) также характерна низкоинтенсивная полоса поглощения при частоте колебаний 1022 см^{-1} , обусловленная образованием на поверхности частиц карбонатов и соответствующая колебаниям CO_3^{2-} -групп.

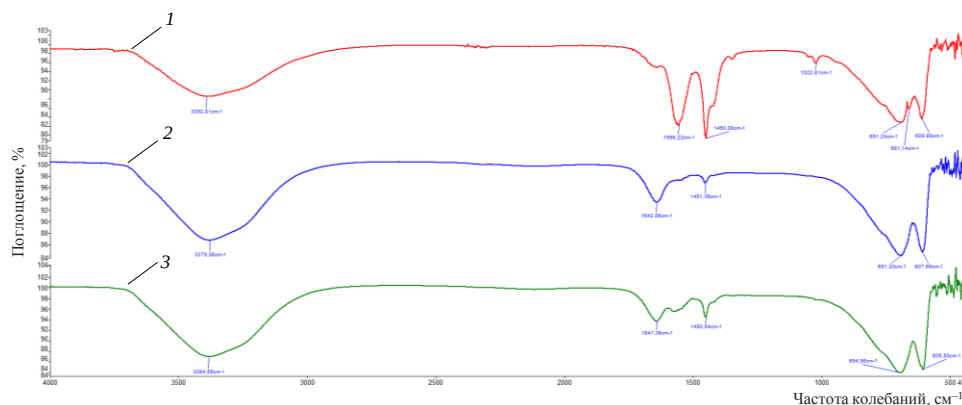


Рис. 6. Результаты ИК-спектроскопии зольей оксида иттрия с содержанием Y_2O_3 в количестве 1 (1), 5 (2) и 10 % (по массе) (3)

Синтезированные золи оксида иттрия с содержанием Y_2O_3 в количестве 1, 5 и 10 % (по массе) имеют достаточно небольшой размер частиц, что делает их перспективными для применения в качестве спекающей добавки при получении керамических материалов, а также для стабилизации оксида циркония. Однако при этом следует учитывать их невысокую агрегативную устойчивость, подтверждающуюся небольшой величиной ζ -потенциала.

Заключения

Синтезированы золи оксида иттрия с концентрацией нанопорошка Y_2O_3 в количестве 1, 5 и 10 % (по массе), устойчивость которых составила 97, 75 и 68 дней соответственно; величина pH зольей составила 7,1–7,5.

Определено распределение частиц по размерам в золях. Для золя с содержанием оксида иттрия 1 % (по массе) количество частиц размером 49,3 нм составило 75 %, а размером 471 нм: 25 %; с содержанием 5 % (по массе) количество частиц размером 39 нм составило 17 %, а размером 95 нм: 83 %; с содержанием 10 % (по массе) количество частиц размером 86,9 и 377 нм составило по 70 %. По результатам РФА размер частиц зольей составил 36,7 нм.

С повышением концентрации оксида иттрия значения ζ -потенциала зольей увеличиваются с $(-0,14 \pm 1,76) \cdot 10^{-3}$ мВ для золя с концентрацией оксида иттрия 1 % (по массе) до $(-3,21 \pm 3,18) \cdot 10^{-2}$ мВ для золя с концентрацией 10 % (по массе), однако является достаточно небольшим и свидетельствует об их низкой агрегативной устойчивости (68–97 дней).

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ А.В. Истомину, Д.В. Зайцеву, П.Л. Журавлевой, С.В. Житнюку, А.Г. Загоре и Г.Б. Эльдяевой за помощь в проведении исследований и анализа результатов.

Список источников

1. Кузьмина И.Г., Светлов И.Л., Евсеева Н.Л. Получение направленной кристаллизацией крупногабаритных высокоогнеупорных форм и стержней с наноструктурным упрочнением для литья лопаток ГТД из Nb-композиов // Специальные способы литья. 2016. № 10. С. 17–21.
2. Рассохина Л.И., Битюцкая О.Н., Гамазина М.В., Кочетков А.С. Особенности технологии изготовления высокоогнеупорных керамических форм для получения отливок из γ -TiAl сплавов // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-31-40.
3. Стрельникова С.С. Особенности спекания муллитовой керамики из золь-гель порошков с добавкой оксида иттрия // Перспективные материалы. 2011. № 11. С. 336–341.
4. Kan Y., Zhang G., Wang P. et al. Yb_2O_3 and Y_2O_3 co-doped zirconia ceramics // Journal European Ceramic Society. 2006. Vol. 26. Is. 16. P. 3607–3612.
5. Cosentino I.C., Muccillo R. Powder synthesis and sintering of high density thoria-yttria ceramics // Journal of Nuclear Materials. 2002. Vol. 304. Is. 2–3. P. 129–133.
6. Лемешев Д.О., Лукин Е.С., Макаров Н.А., Попова Н.А. Перспективы создания новых оптически прозрачных материалов на основе оксида иттрия и иттрийалюминиевого граната // Стекло и керамика. 2008. № 4. С. 25–27.
7. Баковец В.В., Трушникова Л.Н., Корольков И.В. и др. Синтез наноструктурированного люминофора Y_2O_3 –Eu–Bi золь-гель методом // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. Вып. 1. С. 3–11.
8. Пузырев И.С., Иванов М.Г., Крутикова И.В. Физико-химические свойства нанопорошков Al_2O_3 и Y_2O_3 , полученных методом лазерного синтеза, и их водных дисперсий // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 7. С. 1504–1510.
9. Lakhara Y., Tucka C., Binner J. et al. Additive manufacturing of advanced ceramic materials // Progress in Materials Science. 2021. Vol. 116. Art. 10736.
10. Alhaji A., Shoja Razavi R., Ghasemi A., Loghman-Estarki M.R. Modification of Pechini sol-gel process for the synthesis of MgO – Y_2O_3 composite nanopowder using sucrose-mediated technique // Ceramics International. 2017. Vol. 43. P. 2541–2548.
11. Cheng X., Yuan C., Blackburn S., Withey P.A. The study of the influence of binder systems in an Y_2O_3 – ZrO_2 facecoat material on the investment casting slurries and shells properties // Journal of the European Ceramic Society. 2014. Vol. 34. No. 12. P. 3061–3068.
12. Cui R., Zhang H., Tang X. et al. Gong Interactions between γ -TiAl melt and Y_2O_3 ceramic material during directional solidification process // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. Vol. 21. P. 2415–2420.

13. Neto R., Duarte T., Alves J.L., Torres F. Experimental characterization of ceramic shells for investment casting of reactive alloys // *Ciência & Tecnologia dos Materiais*. 2017. Vol. 29. P. 34–39.
14. Белова И.А. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксигидроксида иттрия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2010. 17 с.
15. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2018. № 12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
16. Wang L., Fan S., Sun H. et al. Pressure-less joining of SiC/SiC composites by Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 glass: Microstructure and properties // *Ceramic International*. 2020. Vol. 46. No. 17. P. 27046–27056.
17. Zhou L., Huang J., Cao L. et al. A novel design of oxidation protective β - $Y_2Si_2O_7$ nanowire toughened Y_2SiO_5/Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 glass ceramic coating for SiC coated carbon/carbon composites // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 135. P. 233–242.
18. Courcot E., Rebillat F., Teyssandier F., Louchet-Pouillier C. Thermochemical stability of the Y_2O_3 - SiO_2 system // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. P. 905–910.
19. Соколов А.В., Дейнега Г.И., Кузьмина Н.А. Влияние добавки Sc_2O_3 на температуру спекания и свойства оксидной керамики системы ZrO_2 - Y_2O_3 // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1. С. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
20. Каблов Е.Н., Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Мараховский П.С., Столярова В.Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 для разработки теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 6. С. 846–855.
21. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Kuzmina I.G., Svetlov I.L., Evseeva N.L. Obtaining a directed crystallization of large-sized high-rise forms and rods with nanostructural hardening for casting GTD blades from NB-composites. *Spetsialnye sposoby litya*, 2016, no. 10, pp. 17–21.
2. Rassokhina L.I., Bityutskaya O.N., Gamazina M.V., Kochetkov A.S. Features of the manufacturing technology of highly refractory ceramic molds for castings from γ -TiAl alloys. *Trudy VIAM*, 2020, no. 2 (86), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 8, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-31-40.
3. Strelnikova S.S. Features of sintering of mullite ceramics from ash-gel powders with the addition of its oxide. *Perspektivnye materialy*, 2011. no. 11, pp. 336–341.
4. Kan Y., Zhang G., Wang P. et al. Yb_2O_3 and Y_2O_3 co-doped zirconia ceramics. *Journal European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, is. 16, pp. 3607–3612.
5. Cosentino I.C., Muccillo R. Powder synthesis and sintering of high density thoria-yttria ceramics. *Journal of Nuclear Materials*. 2002, vol. 304, is. 2–3, pp. 129–133.
6. Lemyshev D.O., Lukin E.S., Makarov N.A., Popova N.A. The prospects for creating new optically transparent materials based on its oxide and Italiaalumine grenade. *Steklo i keramika*, 2008, no. 4, pp. 25–27.
7. Bakovets V.V., Trushnikova L.N., Korolkov I.V. and other synthesis of nanostructured phosphor Y_2O_3 -Eu-Bi gel method. *Zhurnal obshchey khimii*, 2013, vol. 83, is. 1, pp. 3–11.
8. Puzyrev I.S., Ivanov MG, Krutikova I.V. The physico-chemical properties of Nanoporos Al_2O_3 and Y_2O_3 , obtained by laser synthesis, and their water dispersions. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 2014, no. 7, pp. 1504–1510.
9. Lakhara Y., Tucka C., Binner J. et al. Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*, 2021, vol. 116, art. 10736.
10. Alhaji A., Shoja Razavi R., Ghasemi A., Loghman-Estarki M.R. Modification of Pechini sol-gel process for the synthesis of MgO - Y_2O_3 composite nanopowder using sucrose-mediated technique. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, pp. 2541–2548.

11. Cheng X., Yuan C., Blackburn S., Withey P.A. The study of the influence of binder systems in an Y_2O_3 – ZrO_2 facecoat material on the investment casting slurries and shells properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34, no. 12, pp. 3061–3068.
12. Cui R., Zhang H., Tang X. et al. Gong Interactions between γ -TiAl melt and Y_2O_3 ceramic material during directional solidification process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, vol. 21, pp. 2415–2420.
13. Neto R., Duarte T., Alves J.L., Torres F. Experimental characterization of ceramic shells for investment casting of reactive alloys. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 2017, vol. 29, pp. 34–39.
14. Belova I.A. *Synthesis and colloid-chemical properties of hydroxoids of ite oxoxide*: thesis abstract Cand. Sc (Chem.). Moscow, 2010, 17 p.
15. Evdokimov S.A., Shchegoleva N.E., Sorokin O.Yu. Ceramic materials aviation engineering (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
16. Wang L., Fan S., Sun H. et al. Pressure-less joining of SiC_f/SiC composites by Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 glass: Microstructure and properties. *Ceramic International*, 2020, vol. 46, no. 17, pp. 27046–27056.
17. Zhou L., Huang J., Cao L. et al. A novel design of oxidation protective β - $Y_2Si_2O_7$ nanowire toughened Y_2SiO_5/Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 glass ceramic coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Corrosion Science*, 2018, vol. 135, pp. 233–242.
18. Courcot E., Rebillat F., Teyssandier F., Louchet-Pouillier C. Thermochemical stability of the Y_2O_3 – SiO_2 system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, pp. 905–910.
19. Sokolov A.V., Deynaga G.I., Kuzmina N.A. Influence of Sc_2O_3 additive on sintering temperature and properties of ZrO_2 – Y_2O_3 system oxide ceramics. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 64–69. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-64-69.
20. Kablov E.N., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stukhov P.A., Marakhovsky P.S., Stolyarova V.L. The study of the physicochemical properties of ceramics based on the SM_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 system for the development of heat-protective coatings. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2020, vol. 65, no. 6, pp. 846–855.
21. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

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

Чайникова Анна Сергеевна, начальник Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Беляченков Иван Олегович, начальник участка, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

Anna S. Chainikova, Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Ivan O. Belyachenkov, Head of production area, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 26.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.09.2022.

The article was submitted 26.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 02.09.2022.

Научная статья

УДК 539.231:669.859:537.622

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-42-52

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ Pr–Dy–Fe–Co–B В ПРИБЛИЖЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ

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

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

Аннотация. Получен теоретический расчет намагниченности спеченных материалов Pr–Dy–Fe–Co–B и приведены количественные оценки зависимости намагниченности от концентрации диспрозия и кобальта. Установлены оптимальные концентрации этих элементов, приводящие к минимизации температурного коэффициента индукции. Получены экспериментальные данные о зависимости намагниченности от температуры. Экспериментальные и теоретические зависимости хорошо согласуются между собой. Это свидетельствует о наличии предсказательных возможностей развитой модели расчета и позволяет надеяться на такой подбор концентраций химических элементов, который позволил бы сделать магнитные свойства кольцевых магнитов в гироскопах малочувствительными к температуре в требуемом эксплуатационном диапазоне.

Ключевые слова: поле анизотропии, намагниченность, гироскоп, основная тетрагональная фаза, приближение молекулярного поля, функция Бриллюэна, редкоземельный ион, температура Кюри, коэффициент прямоугольности

Для цитирования: Королев Д.В., Валеев Р.А., Моргунов Р.Б., Пискорский В.П. Расчет температурной зависимости намагниченности спеченных материалов Pr–Dy–Fe–Co–B в приближении молекулярного поля // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-42-52.

Scientific article

CALCULATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE MAGNETIZATION OF SINTERED MATERIALS Pr–Dy–Fe–Co–B USING MOLECULAR FIELD APPROXIMATION THEORY

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

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

Abstract. Provides a theoretical calculation of the magnetization of sintered materials Pr–Dy–Fe–Co–B and provides quantitative estimates of the dependence of magnetization on the concentration of dysprosium and cobalt. The optimal concentrations of these elements have been established, leading to the minimization of the temperature coefficient of induction. Experimental data on the dependence of magnetization on temperature are obtained. Experimental and theoretical dependences agree well with each other. This indicates the presence of predictive capabilities of the developed calculation model and allows us to hope for such a selection of concentrations of chemical elements that would make the magnetic properties of ring magnets in gyroscopes insensitive to temperature in the required operating range.

Keywords: anisotropy field, magnetization, gyroscope, basic tetragonal phase, molecular field approximation, Brillouin function, rare earth ion, Curie temperature, squareness coefficient

For citation: Korolev D.V., Valeev R.A., Morgunov R.B., Piskorsky V.P. Calculation of the temperature dependence of the magnetization of sintered materials Pr–Dy–Fe–Co–B using molecular field approximation theory. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-42-52.

Введение

Первые публикации о гироскопах, в конструкции которых использована упругая связь между валом приводного двигателя и гироскопическим маховиком, появились в начале шестидесятых годов XX века. Рассматривались схемы гироскопов с внутренним упругим подвесом маховика на валу приводного двигателя, обеспечивающим возможность наклона маховика относительно вала. Такое устройство полностью соответствует классическому определению гироскопа как быстро вращающегося твердого тела, ось собственного вращения которого может изменять свою ориентацию в инерциальном пространстве. Этот прибор, имея необходимую для инерциальных систем точность, оказался в несколько раз дешевле и надежнее поплавковых гироскопов того же класса. Быстро найдя применение в авиации и космической отрасли, а затем и в морских навигационных приборах, «гирофлекс» открыл новое направление в технике гироскопических чувствительных элементов [1]. Одно из преимуществ гироскопа с упругим вращающимся подвесом – это рациональное использование внутреннего объема гироскопа, что позволяет уменьшить его размеры до значений, незначительно превышающих диаметр гироскопического маховика. Компактность динамически настраиваемого гироскопа позволяет на его основе создавать малогабаритные гироскопические измерители вектора угловой скорости [2].

Одной из существенных проблем гироскопов является точное определение скорости (или частоты) вращения маховика [3–10]. При этом необходимо измерять все три компоненты вектора угловой скорости для определения положения оси гироскопа в пространстве. Для этого в гироскопах используется классическая схема вращения магнита в катушке индуктивности, в которой возникает электродвижущая сила индукции, прямо пропорциональная измеряемой проекции вектора угловой частоты. Этот элемент гироскопа при плохой настройке или нестабильности магнита может свести на нет вышеупомянутые достижения в подвеске маховика, потому что вариации намагниченности с температурой способны вызвать значительные изменения соответствующей ЭДС индукции. Для предотвращения этих нежелательных нарушений в работе гироскопа магнит, используемый в системе, должен обладать как можно менее зависимой от температуры намагниченностью. Намагниченность определяется следующими основными факторами:

- полем размагничивания, которое зависит от формы магнита;
- обменным взаимодействием, которое имеет определяющее значение в величинах температуры Кюри (T_C) и температурной зависимости намагниченности;
- магнитной анизотропией, которая зависит от фундаментальных свойств сплава и химической природы ионов, из которых он состоит.

Первый из этих факторов, который также можно назвать фактором анизотропии формы, зависит от температуры лишь в той мере, в которой от температуры зависит остаточная намагниченность M_r . Это позволяет считать его вторичным и не рассматривать в первом приближении. Таким образом, в качестве управляющих температурно-зависимых факторов остаются обменное взаимодействие и кристаллическая анизотропия. Изменение намагниченности с температурой описывается законом Блоха по уравнению $M = M_0(1 - T/T_C)^{3/2}$ (по крайней мере, до температуры, равной одной трети от температуры Кюри). Это создает значительные вариации намагниченности лишь вблизи температуры Кюри. Поскольку обычно температура используемых в гироскопах

сплавов значительно ниже их температуры Кюри (600–1000 К), закон Блоха дает небольшой вклад в температурную нестабильность магнитов. Таким образом, из трех факторов, учитываемых при расчете намагниченности, лишь один (магнитная анизотропия) влияет на температурную стабильность. В системе из четырех магнитных ионов, которые имеются в составе сплавов системы (PrDy)–(FeCo)–B, вопрос о кристаллической анизотропии достаточно сложен. Если еще учесть, что используются спеченные магниты с текстурой, то расчет результирующих магнитных свойств осложняется дополнительно.

В конструкции навигационных приборов одним из основных элементов является кольцевой магнит с радиальной текстурой [11]. Однако данный магнит должен быть термически стабильным, т. е. его свойства должны минимально меняться с температурой. В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ созданы составы и серийно изготавливают температурно-стабильные кольцевые магниты с радиальной текстурой для навигационных приборов из материала системы Pr–Dy–Fe–Co–B [12–15].

Цель данной работы заключается в расчете температурной зависимости намагниченности спеченных материалов системы Pr–Dy–Fe–Co–B в приближении молекулярного поля.

Материалы и методы

Фазовый анализ и определение зависимости содержания элементов в основной тетрагональной магнитной фазе (фаза А) от содержания их в спеченном материале проводили методом электронно-зондового микроанализа. Если состав спеченного материала в атомных долях $(\text{Pr}_{1-x-w}\text{Dy}_x\text{Gd}_w)\text{--}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{--B}$, а состав фазы А: $(\text{Pr}_{1-p-h}\text{Dy}_p\text{Gd}_h)_2(\text{Fe}_{1-q}\text{Co}_q)_{14}\text{B}$, тогда содержание элементов фазы А определяется выражениями (1)–(3). Материал, представленный в данной статье, основан на математическом моделировании в приближении молекулярного поля для состава сплава $(\text{Pr}_{1-x-w}\text{Dy}_x\text{Gd}_w)\text{--}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{--B}$. Атомные доли элементов основной магнитной фазы находим из состава сплава по следующим формулам:

$$p = 0,9539x + 0,0499, \quad (1)$$

где p – содержание диспрозия в основной магнитной фазе; x – содержание диспрозия в материале;

$$h = 0,941w + 0,0151, \quad (2)$$

где h – содержание гадолиния в основной магнитной фазе; w – количество гадолиния в спеченном материале;

$$q = 0,9898y + 0,0096, \quad (3)$$

где q – содержание кобальта в основной магнитной фазе; y – содержание кобальта в материале.

Задача сводится к решению системы из четырех уравнений:

$$\mu_F(T) = \mu_F(0) B_{J_F} [\mu_F(0) \mu_B H_F(T) / kT], \quad (4)$$

где $\mu_F(T)$ – магнитный момент ионов Fe–Co при температуре T в градусах Кельвина (К); $\mu_F(0)$ – магнитный момент ионов Fe–Co при температуре 0 К; $B_{J_F} [\mu_F(0) \mu_B H_F(T) / kT]$ – функция Бриллюэна; $\mu_B = 9,2741 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл – магнетон Бора; $k = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана; $H_F(T)$ – молекулярное поле, действующее на ионы Fe–Co (в данном случае Fe–Co рассматривается как отдельный ион) при температуре T в градусах К;

$$\mu_P(T) = \mu_P(0) B_{J_P} [\mu_P(0) \mu_B H_P(T) / kT], \quad (5)$$

где $\mu_P(T)$ – магнитный момент иона Pr^{3+} при температуре T в градусах К; $\mu_P(0)$ – магнитный момент иона Pr при температуре 0 К; $B_{J_P}[\mu_P(0)\mu_B H_P(T)/kT]$ – функция Бриллюэна; $H_P(T)$ – молекулярное поле, действующее на ион Pr при температуре T в градусах К;

$$\mu_D(T) = \mu_D(0) B_{J_D}[\mu_D(0)\mu_B H_D(T)/kT], \quad (6)$$

где $\mu_D(T)$ – магнитный момент иона Dy^{3+} при температуре T в градусах К; $\mu_D(0)$ – магнитный момент иона Dy^{3+} при температуре 0 К; $B_{J_D}[\mu_D(0)\mu_B H_D(T)/kT]$ – функция Бриллюэна; $H_D(T)$ – молекулярное поле, действующее на ион Dy^{3+} при температуре T в градусах К;

$$\mu_G(T) = \mu_G(0) B_{J_G}[\mu_G(0)\mu_B H_G(T)/kT], \quad (7)$$

где $\mu_G(T)$ – магнитный момент иона Gd^{3+} при температуре T в градусах К; $\mu_G(0)$ – магнитный момент иона Gd^{3+} при температуре 0 К; $B_{J_G}[\mu_G(0)\mu_B H_G(T)/kT]$ – функция Бриллюэна; $H_G(T)$ – молекулярное поле, действующее на ион Gd^{3+} при температуре T в градусах К.

Здесь функция Бриллюэна выражена следующей формулой:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \text{cth}\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \text{cth}\frac{x}{2J}, \quad (8)$$

где J – полный момент иона;

$$x = \mu(0)\mu_B H(T)/kT, \quad (9)$$

где $\mu(0)$ – магнитный момент иона при температуре 0 К; $H(T)$ – молекулярное поле, действующее на ион при температуре T в градусах К.

Полный момент ионов Fe–Co (J_F) с учетом количества кобальта (q) в основной магнитной фазе выражается соотношением

$$J_F = 0,5 (-0,5253q^4 + 1,2516q^3 - 1,3438q^2 - 0,2008q + 2,1987). \quad (10)$$

Полный момент иона $\text{Pr}^{3+} - J_P = 4$; полный момент иона $\text{Dy}^{3+} - J_D = 7,5$; полный момент иона $\text{Gd}^{3+} - J_G = 3,5$.

Магнитные моменты ионов Fe–Co, Pr^{3+} , Dy^{3+} и Gd^{3+} в единицах μ_B при температуре $T = 0$ К будут соответственно $\mu_F(0) = 2J_F$; $\mu_P(0) = 3,2$; $\mu_D(0) = 10$; $\mu_G(0) = 7$. Молекулярные поля, действующие на эти ионы, определяются следующими выражениями:

$$H_F(T) = d[14n_{FF}\mu_F(T) + 2(1-x-h) \cdot n_{PF}\mu_P(T) + 2x \cdot n_{DF}\mu_D(T) + 2h \cdot n_{GF}\mu_G(T)], \quad (11)$$

где n_{FF} – коэффициент молекулярного поля внутри подрешетки ионов Fe–Co; n_{PF} , n_{DF} , n_{GF} – коэффициенты молекулярного поля между подрешетками ионов соответственно празеодима, диспрозия, гадолиния и ионами Fe–Co;

$$H_P(T) = d[14n_{PF}\mu_F(T)], \quad (12)$$

$$H_D(T) = d[14n_{DF}\mu_F(T)], \quad (13)$$

$$H_G(T) = d[14n_{GF}\mu_F(T)], \quad (14)$$

$$d = \mu_B N \rho / A, \quad (15)$$

где $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро; ρ , A – соответственно плотность соединения и молекулярная масса фазы $(\text{Pr}_{1-p-h}\text{Dy}_p\text{Gd}_h)_2(\text{Fe}_{1-q}\text{Co}_q)_{14}\text{B}$;

$$A = 2(1-p-h)140,91 + 2p162,5 + 2h157,25 + 14(1-q)55,8 + 14q58,9 + 10,8, \quad (16)$$

$$\rho = [\rho^D(q) - \rho^{PG}(h, q)]p + \rho^{PG}(h, q), \quad (17)$$

где $\rho^D(q)$ – плотность фазы $\text{Dy}_2(\text{Fe}_{1-q}\text{Co}_q)_{14}\text{B}$ в зависимости от содержания Co в фазе; $\rho^{PG}(h, q)$ – плотность фазы $(\text{Pr}_{1-h}\text{Gd}_h)_2(\text{Fe}_{1-q}\text{Co}_q)_{14}\text{B}$ в зависимости от содержания Co и Gd в фазе;

$$\rho^D(q) = -3,292 \cdot 10^{-13} q^2 + 1,046q + 8,069,$$

$$\rho^{PG}(h, q) = [\rho^G(q) - \rho^P(q)]h + \rho^P(q),$$

где $\rho^G(q)$ – плотность фазы $Gd_2(Fe_{1-q}Co_q)_{14}B$ в зависимости от содержания Co в фазе; $\rho^P(q)$ – плотность фазы $Pr_2(Fe_{1-q}Co_q)_{14}B$ в зависимости от содержания Co в фазе;

$$\rho^G(q) = 0,16475q^2 + 0,71913q + 7,87323,$$

$$\rho^P(q) = 0,2111q^2 + 0,62759q + 7,47383.$$

Коэффициенты молекулярного поля n_{FF} , n_{PF} , n_{DF} , n_{GF} находим из выражения

$$T_C \alpha (T_C \beta - n_{FF}) - n_{RF}^2 = 0, \quad (18)$$

где T_C – температура Кюри; α и β – коэффициенты, зависящие от вида иона; n_{RF} – коэффициент молекулярного поля между подрешетками ионов (Pr, Dy или Gd) и Fe–Co;

$$\alpha = \left[\frac{3J_R}{J_R + 1} \right] [k / \mu_B d] / 2\mu_R^2(0), \quad (19)$$

где J_R – полный момент иона (R : празеодим, либо диспрозий, либо гадолиний); $\mu_R(0)$ – магнитный момент иона (R : празеодима, либо диспрозия, либо гадолиния) при температуре 0 К;

$$n_{FF} = 3919,9q^2 + 6753,9q + 4842,2. \quad (20)$$

Величину T_C для фазы $(Pr_{1-p-h}Dy_pGd_h)_2(Fe_{1-q}Co_q)_{14}B$ находим по формуле

$$T_C = [T_{gC}(q) - T_{dC}(p, q)]h + T_{dC}(p, q), \quad (21)$$

где $T_{gC}(q)$ – температура Кюри фазы $Gd_2(Fe_{1-q}Co_q)_{14}B$ в зависимости от содержания кобальта в фазе; $T_{dC}(p, q)$ – температура Кюри фазы $Dy_2(Fe_{1-q}Co_q)_{14}B$ в зависимости от содержания Co и Gd в фазе;

$$T_{gC}(q) = 243,71 q^3 - 823,06 q^2 + 968,60 q + 662,35,$$

$$T_{dC}(p, q) = [(-9675,93q^4 + 11280,78q^3 - 4546,45q^2 + 1391,95q + 592) -$$

$$- (209,75q^3 - 805,47q^2 + 1023,42q + 559,57)]p + (209,75q^3 - 805,47q^2 +$$

$$+ 1023,42q + 559,57),$$

$$\beta = \frac{3J_F k}{14d\mu_F(J_F + 1)\mu_F^2(0)}, \quad (22)$$

$$\mu_F(0) = 0,221 q^3 - 0,725 q^2 - 0,316 q + 2,201, \quad (23)$$

$$J_F = \mu_F(0)/2. \quad (24)$$

Коэффициенты молекулярного поля зависят от вида иона редкоземельного металла:

$$n_{RF} = [T_C \alpha (\beta T_C - n_{FF})]^{1/2}. \quad (25)$$

Расчет температурной зависимости намагниченности основан на приближении молекулярного поля. В этом случае расчет ведется по программе Mathcad численным решением системы уравнений (4)–(7) методом итераций.

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

Результаты и обсуждение

Сделаем расчет для состава $Dy_2Fe_{14}B$ и получим коэффициенты молекулярного поля: $n_{RR} = 1368$, $n_{RF} = -460$, $n_{FF} = 4676$. В работе [16] для этого состава получены следующие значения: $n_{RR} = 1340$, $n_{RF} = -554$, $n_{FF} = 4564$. Из сравнения результатов видно, что они достаточно хорошо соответствуют друг другу. Результаты расчета для материала

$(\text{Pr}_{1-x-w}\text{Dy}_x\text{Gd}_w)-(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)-\text{B}$ при различных концентрациях диспрозия, гадолиния и кобальта представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчета магнитных характеристик (температурного коэффициента индукции и намагниченности насыщения) для некоторых спеченных материалов

Состав материала, атомн. долей	ТКИ, %/°C, при температуре $-60 \div +100$ °C	$4\pi I_s$, Тл, при температуре 20 °C
$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,40}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})-\text{B}$	0,0030	1,1132
$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,40}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,30})-\text{B}$	-0,0008	1,1339
$(\text{Pr}_{0,55}\text{Dy}_{0,35}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,30})-\text{B}$	-0,0056	1,1837
$(\text{Pr}_{0,60}\text{Dy}_{0,30}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,30})-\text{B}$	-0,0090	1,2335
$(\text{Pr}_{0,60}\text{Dy}_{0,25}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,30})-\text{B}$	-0,0139	1,2830
$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,40}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,25})-\text{B}$	-0,0053	1,1520
$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,40}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,20})-\text{B}$	-0,0107	1,1671
$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,40}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,15})-\text{B}$	-0,0170	1,1790
$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,40}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,10})-\text{B}$	-0,0249	1,1880

На рис. 1 представлена вычисленная величина температурного коэффициента индукции (ТКИ) в диапазоне температур $-60 \div +100$ °C и намагниченность насыщения при температуре 20 °C в зависимости от содержания диспрозия для спеченного материала состава $(\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})-\text{B}$.

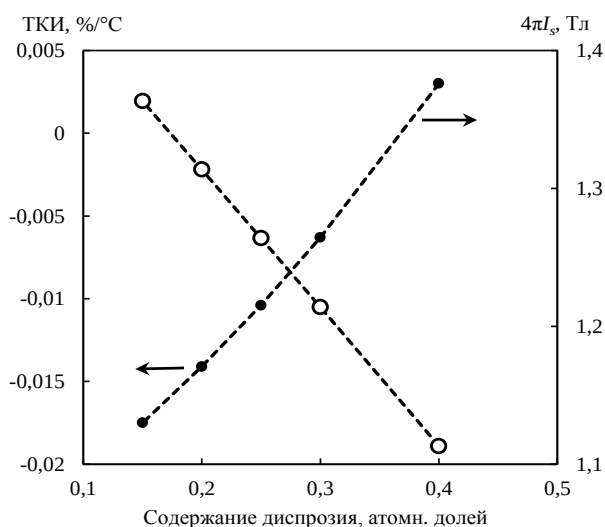


Рис. 1. Зависимость величины ТКИ в диапазоне температур $-60 \div +100$ °C и намагниченности насыщения при 20 °C спеченного материала $(\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{0,65}\text{Co}_{0,35})-\text{B}$ от содержания диспрозия

На рис. 2 представлена вычисленная величина ТКИ в диапазоне температур $-60 \div +100$ °C и намагниченность насыщения при температуре 20 °C в материале состава $(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,40}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)-\text{B}$ от содержания кобальта.

На рис. 3 представлены кривые размагничивания по намагниченности и индукции для спеченных материалов $(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$ и $(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,33}\text{B}_{5,98}$ при комнатной температуре. Величина коэффициента прямоугольности (SF) кривой размагничивания для материала

$(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$ составляет 0,22, а для материала $(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,33}\text{B}_{5,98}$ – $\text{SF} = 0,47$. Расчетные температурные зависимости намагниченности этих материалов представлены на рис. 4.

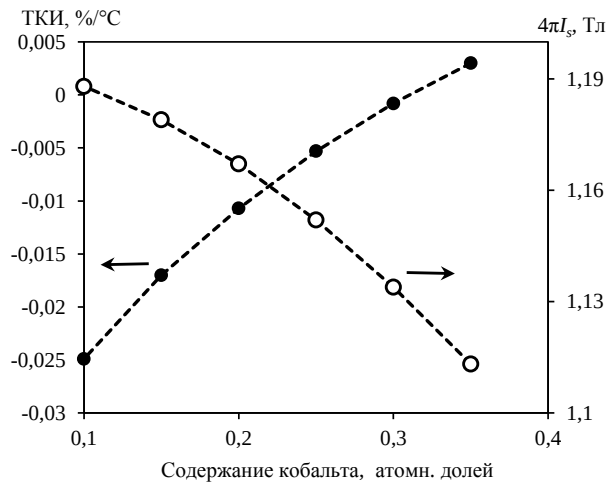


Рис. 2. Зависимость величины ТКИ в диапазоне температур $-60 \div +100$ °C и намагниченности насыщения при 20 °C спеченного материала $(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,40}\text{Gd}_{0,10})-(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)-\text{B}$ от содержания кобальта

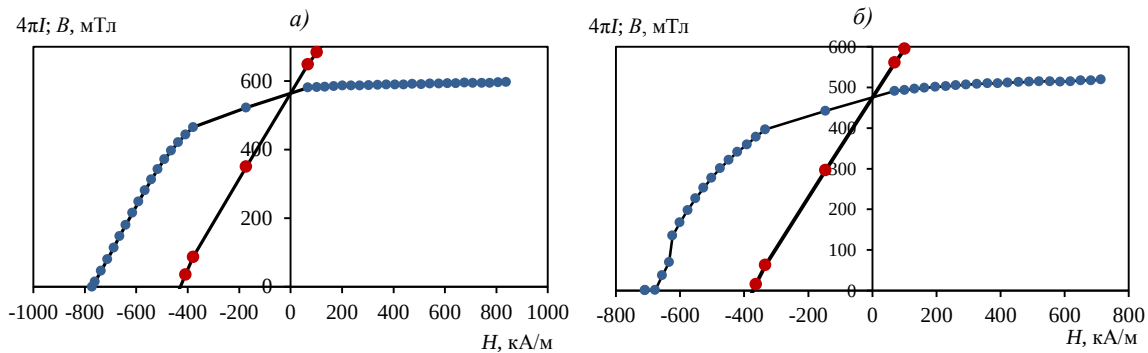


Рис. 3. Кривые размагничивания по намагниченности $4\pi I$ (●) и по индукции B (●) спеченных материалов составов $(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$ (а) и $(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,33}\text{B}_{5,98}$ (б) при температуре 20 °C

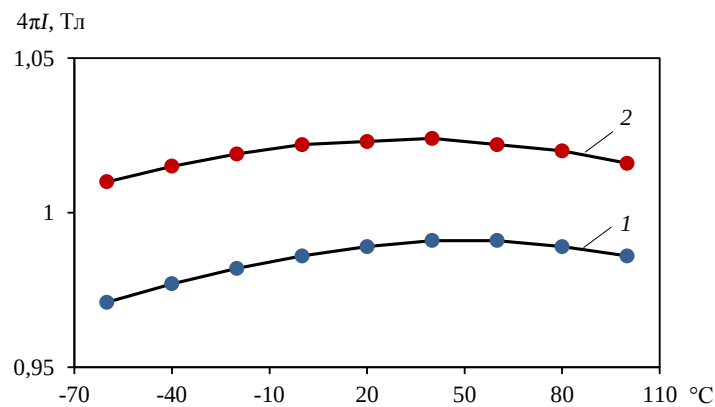


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности, полученные с помощью расчета для материалов $(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$ (1) и $(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,33}\text{B}_{5,98}$ (2)

Как видно из данных рис. 4, эти кривые имеют максимум в области температур 20–50 °С. Причем температура этого максимума определяется в основном содержанием диспрозия. У материала $(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$ максимум наблюдается при температуре 50 °С, а у материала $(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,33}\text{B}_{5,98}$ — при 40 °С. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства исследованных магнитов

Состав материала, атомн. долей	H_{cl} , кА/м	H_{cb} , кА/м	B_r , мТл	SF*
$(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$	772	437	648	0,22
$(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,33}\text{B}_{5,98}$	709	363	461	0,47

* Характеризует прямоугольность кривой размагничивания.

Как видно из данных рис. 3, прямоугольность кривой размагничивания определяется содержанием диспрозия, а не гадолиния. При уменьшении содержания диспрозия (сумма диспрозия и гадолиния не меняется) величина SF увеличивается в ~2 раза. Полученные расчетные и экспериментальные данные представлены в табл. 3 для каждого рассмотренного состава.

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные данные величины температурного коэффициента индукции (ТКИ) в области температур 20–100 °С в зависимости от состава спеченного материала

Состав материала, атомн. долей	ТКИ, %/°С		Разница между расчетом и экспериментом
	эксперимент	расчет	
$(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$	–0,001	–0,0043	0,0033
$(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,33}\text{B}_{5,98}$	–0,01	–0,01	0
$(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,34}\text{Gd}_{0,33})_{12,55}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,74}\text{B}_{5,71}$	–0,015	–0,010	0,005
$(\text{Pr}_{0,50}\text{Dy}_{0,45}\text{Gd}_{0,05})_{13,67}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{79,13}\text{B}_{7,2}$	–0,02	–0,017	0,003
$(\text{Pr}_{0,44}\text{Dy}_{0,45}\text{Gd}_{0,10})_{13,88}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{78,94}\text{B}_{7,18}$	–0,011	–0,013	0,002
$(\text{Pr}_{0,39}\text{Dy}_{0,45}\text{Gd}_{0,15})_{14,06}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{78,78}\text{B}_{7,16}$	–0,0093	–0,0090	0,0003
$(\text{Pr}_{0,37}\text{Dy}_{0,45}\text{Gd}_{0,19})_{14,2}(\text{Fe}_{0,76}\text{Co}_{0,24})_{78,65}\text{B}_{7,15}$	–0,007	–0,006	0,001
$(\text{Pr}_{0,40}\text{Dy}_{0,50}\text{Gd}_{0,10})_{12,98}(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{80,99}\text{B}_{6,03}$	–0,0042	–0,0005	0,0037
$(\text{Pr}_{0,42}\text{Dy}_{0,38}\text{Gd}_{0,20})_{12,89}(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{81,30}\text{B}_{5,81}$	–0,012	–0,0050	0,007
$(\text{Pr}_{0,41}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,15})_{12,94}(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{81,14}\text{B}_{5,92}$	–0,010	–0,0029	0,0071
$(\text{Pr}_{0,44}\text{Dy}_{0,26}\text{Gd}_{0,30})_{12,78}(\text{Fe}_{0,70}\text{Co}_{0,30})_{81,64}\text{B}_{5,58}$	–0,012	–0,009	0,003
$(\text{Pr}_{0,51}\text{Dy}_{0,29}\text{Gd}_{0,21})_{12,78}(\text{Fe}_{0,64}\text{Co}_{0,36})_{81,52}\text{B}_{5,7}$	–0,014	–0,0072	0,0068
$(\text{Pr}_{0,52}\text{Dy}_{0,18}\text{Gd}_{0,30})_{12,94}(\text{Fe}_{0,64}\text{Co}_{0,36})_{81,56}\text{B}_{5,5}$	–0,03	–0,010	0,02

В работе [17] показано, что в соединении $\text{Dy}_2(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{14}\text{B}$ при $y > 0,57$ фаза 2-14-1 распадается на фазы 2-17, 1-4-1 и сумму переходных металлов железа и кобальта. Материал $(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$ достаточно близок по составу к фазе 2-14-1. По-видимому, в некоторых областях зерен основной магнитной фазы содержание диспрозия и кобальта превышает критическое значение, и в этих областях фаза 2-14-1 распадается с выделением фазы на основе железа и кобальта с малой величиной поля анизотропии. Данная фаза может служить зародышем обратной намагнитченности, поскольку она имеет слабое поле анизотропии. Именно поэтому спеченный материал $(\text{Pr}_{0,31}\text{Dy}_{0,58}\text{Gd}_{0,10})_{12,81}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{80,94}\text{B}_{6,25}$, имея более высокое содержание диспрозия, незначительно превышает по коэрцитивной силе материал $(\text{Pr}_{0,33}\text{Dy}_{0,44}\text{Gd}_{0,22})_{12,69}(\text{Fe}_{0,80}\text{Co}_{0,20})_{81,33}\text{B}_{5,98}$ (табл. 2) и имеет более низкое значение

прямоугольности кривой размагничивания. В работе [18] отмечено, что диспрозий неравномерно распределен по объему магнита, а значит и в фазе 2-14-1. Таким образом, легирование диспрозием при высоком содержании кобальта нежелательно. Необходим металл, для которого соединение 2-14-1 с кобальтом (без железа) существует, этот металл – тербий. Существенным преимуществом тербия является меньшее значение магнитного момента $9\mu_B$ против значения $10\mu_B$ у диспрозия, а также максимальное значение поля анизотропии в соединении 2-14-1 [19, 20]. Кроме того, соединение $Tb_2Co_{14}V$ существует и имеет величину поля анизотропии (H_A) при комнатной температуре (295 К) $H_A = 11200$ кА/м [20] против значения 10240 кА/м – для соединения $Dy_2(Fe_{0,43}Co_{0,57})_{14}V$ (а это – максимально возможная концентрация кобальта) [17]. Следует обратить внимание на то, что, согласно данным работы [21], ТКИ материалов системы Sm–Co (наименование в России: КСГЭ-26 (ТУ 48-0531-394-88, 1988 г.), КСДГ-25 (ТУ 48-0531-468-94, 2002 г.) и КС 25ДЦ (ТУ 48-4/0531-692, 2007 г.)) в зависимости от состава и технологии изготовления имеет величину в диапазоне температур – $50 \div +150$ °С на уровне $+0,0061 \div -0,0003$ %/°С. Однако из этих материалов невозможно изготавливать цельные кольцевые магниты с радиальной текстурой для динамически настраиваемых гироскопов, поэтому для авиационной техники они бесполезны.

Заключения

Методом молекулярного поля рассчитаны температурные зависимости намагниченности спеченных материалов системы Pr–Dy–Fe–Co–V. Разработанный расчет достаточно хорошо описывает экспериментальные результаты.

Получены экспериментальные данные о температурных зависимостях исследуемых сплавов. Установлено, что разработанный метод расчета точно предсказывает результаты экспериментов. Анализ концентрационных зависимостей намагниченности от содержания кобальта и диспрозия показывает, что подбор концентраций этих элементов позволит значительно уменьшить температурный коэффициент индукции и создать термически стабильные магниты, не изменяющие своей намагниченности в широком температурном диапазоне, требуемом при эксплуатации современных гироскопов.

Список источников

1. Топильская С.В., Бородулин Д.С., Корнюхин А.В. Экспериментальная оценка допустимых механических воздействий на динамически настраиваемый гироскоп // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Приборостроение. 2018. № 4. С. 69–79. DOI: 10.18698/0236-3933-2018-4-69-79.
2. Фатеев В.В., Подчерзцев В.П., Лютый М.Н. Вибрационный датчик угловой скорости // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Приборостроение. 1999. № 1 (33). С. 59–68.
3. Колосов Ю.А., Ляховецкий Ю.Г., Рахтеенко Е.Р. Гироскопические системы. Проектирование гироскопических систем. М.: Высшая школа, 1977. 233 с.
4. Дубинин А.В. Повышение ресурса газодинамической опоры малогабаритного динамически настраиваемого гироскопа для космических аппаратов: дис. ... канд. техн. наук. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 118 с.
5. Динамически настраиваемый гироскоп: пат. 2248524 Рос. Федерация; заявл. 29.04.04; опубл. 20.03.05.
6. Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. Материаловедение. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 с.
7. Матвеев В.А., Подчерзцев В.П., Фатеев В.В. Гироскопические стабилизаторы на динамически настраиваемых вибрационных гироскопах. М.: Машиностроение, 1988. 263 с.
8. Тимошенко С.П. Колебания в инженерном деле. М.: Машиностроение, 1985. 472 с.
9. Пельпор Д.С., Матвеев В.А., Арсеньев В.Д. Динамически настраиваемые гироскопы. Теория и конструкция. М.: Машиностроение, 1988. 263 с.

10. Чиркин Д.С., Рословец П.В., Татарин Ф.В., Новиков Л.З. Уменьшение дрейфа динамически настраиваемого гироскопа от запуска к запуску // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. № 1. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-1-1579.
11. Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Температурная стабильность редкоземельных магнитов, поддерживаемая с помощью магнитокалорического эффекта // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
12. Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В., Моргунов Р.Б., Резчикова И.И. Влияние легирования тербием и гадолинием на термостабильность и магнитные свойства спеченных материалов Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
13. Бузенков А.В., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Влияние содержания иттрия на свойства спеченных магнитов Nd–Dy–Y–Fe–Co–B // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-108-117.
14. Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бакрадзе М.М., Дворецкая Е.В., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Инженерия редкоземельных микромагнитов RE–TM–B (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 05. URL: <https://journal.viam.ru> (дата обращения: 15.08.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
15. Каблов Е.Н., Пискорский В.П., Бурханов Г.С., Валеев Р.А., Моисеева Н.С. и др. Термостабильные кольцевые магниты с радиальной текстурой на основе Nd(Pr)–Dy–Fe–Co–B // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 3. С. 43–47.
16. Li H.-S., Zhang Z.-W., Dang M.-Z. Molecular field theory analysis of $R_2Fe_{14}B$ intermetallic compounds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1988. Vol. 71. P. 355–358.
17. Pedziwiatr A.T., Wallace W.E. Structure and magnetism of the $R_2Fe_{14-x}Co_xB$ ferromagnetic systems ($R = Dy$ and Er) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1987. Vol. 66. P. 61–68.
18. Tenaud Ph., Lemaire H., Vial F. Recent improvements in NdFeB sintered magnets // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1991. Vol. 101. P. 328–332.
19. Radwanski R.J., Franse J.J. M. Rare-earth in the magnetocrystalline anisotropy energy in $R_2Fe_{14}B$ // Journal of Physical Review B. 1987. Vol. 36. No. 16. P. 8616–8621.
20. Petziwiatr A.T., Chen H.Y., Wallace W.E. Magnetism of $Tb_2Fe_{14-x}Co_xB$ system // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1987. Vol. 67. P. 311–315.
21. Marinescu M., McGinnis K., Liu J.F., Walmer M.H. High (BH)_{max} permanent magnets with near-zero reversible temperature coefficient of B_R // Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications (Sept. 8–10, 2008). Crete, 2008. P. 1–6.

References

1. Topilskaya S.V., Borodulin D.S., Kornukhin A.V. An experimental assessment of acceptable mechanical influences on a dynamically customizable gyroscope. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Priborostroyeniye*, 2018, no. 4, pp. 69–79. DOI: 10.18698/0236-3933-2018-4-69-79.
2. Fateev V.V., Nedezertsev V.P., Lyut M.N. Vibration sensor of angular velocity. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser. Priborostroyeniye*, 1999, no. 1 (33), pp. 59–68.
3. Kolosov Yu.A., Lyakhovetsky Yu.G., Rakhtenko E.R. *Gyroscopic systems. Design of gyroscopic systems*. Moscow: Higher School, 1977, 233 p.
4. Dubinin A.V. *Improving the resource of a gas-dynamic support of a small -sized dynamically customizable gyroscope for spacecraft*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: Publishing House of Bauman MSTU, 2015, 118 p.
5. *Dynamically adjustable gyroscope*: pat. 2248524 Rus. Federation; filed 29.04.04; publ. 20.03.05.
6. Arzamasov B.N., Makarova V.I., Mukhin G.G. *Materials Science*. Moscow: Publishing House of Bauman MSTU, 2008, 648 p.
7. Matveev V.A., Podchezertsev V.P., Fateev V.V. *Gyroscopic stabilizers on dynamically customized vibrational gyroscopes*. Moscow: Mashinostroenie, 1988, 263 p.
8. Timoshenko S.P. *Fluctuations in engineering*. Moscow: Mashinostroenie, 1985, 472 p.

9. Pelpor D.S., Matveev V.A., Arsenyev V.D. *Dynamically customized gyroscopes. Theory and design*. Moscow: Mashinostroenie, 1988, 263 p.
10. Chirkin D.S., Roslovets P.V., Tatarinov F.V., Novikov L.Z. Reducing the drift of a dynamically customized gyroscope from launch to launch. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii*, 2017, no. 1. DOI: 10.18698/2308-6033-2017-1-1579.
11. Morgunov R.B., Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Korolev D.V. The thermal stability of rare-earth magnets supported by means of the magnetocaloric effect. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.
12. Piskorskiy V.P., Valeev R.A., Korolev D.V., Morgunov R.B., Rezhikova I.I. Terbium and gadolinium dopin g influence on thermal stability and magnetic properties of sintered magnets Pr–Tb–Gd–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 12, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-59-66.
13. Buzenkov A.V., Valeev R.A., Piskorskiy V.P., Morgunov R.B. The effect of the content of yttrium on the properties of the sintered Magnets Nd–Dy–Y–Fe–Co–B. *Trudy VIAM*, 2022, no. 4 (110), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-4-108-117.
14. Korolev D.V., Piskorskii V.P., Valeev R.A., Bakradze M.M., Dvoretzkaya E.V., Koplak O.V., Morgunov R.B. Rare-earth RE–TM–B micromag-nets engineering (review). *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: August 15, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60.
15. Kablov E.N., Piskorskiy V.P., Burkhanov G.S., Valeev R.A., Moiseeva N.S. et al. Thermostable ring magnets with a radial texture based on ND (PR)–DY–FE–CO–B. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2011, no. 3, pp. 43–47.
16. Li H.-S., Zhang Z.-W., Dang M.-Z. Molecular field theory analysis of $R_2Fe_{14}B$ intermetallic compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1988, vol. 71, pp. 355–358.
17. Pedziwiatr A.T., Wallace W.E. Structure and magnetism of the $R_2Fe_{14-x}Co_xB$ ferromagnetic systems ($R = Dy$ and Er). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, vol. 66, pp. 61–68.
18. Tenaud Ph., Lemaire H., Vial F. Recent improvements in NdFeB sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1991, vol. 101, pp. 328–332.
19. Radwanski R.J., Franse J.J. M. Rare-earth in the magnetocrystalline anisotropy energy in $R_2Fe_{14}B$. *Journal of Physical Review B*, 1987, vol. 36, no. 16, pp. 8616–8621.
20. Petziwiatr A.T., Chen H.Y., Wallace W.E. Magnetism of $Tb_2Fe_{14-x}Co_xB$ system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1987, vol. 67, pp. 311–315.
21. Marinescu M., McGinnis K., Liu J.F., Walmer M.H. High (BH)_{max} permanent magnets with near-zero reversible temperature coefficient of B_r . *Proceedings of 20th International Workshop on Rare Earth Permanent Magnets and Their Applications*. Crete, 2008, pp. 1–6.

Информация об авторах

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

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

Статья поступила в редакцию 01.09.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.09.2022.

The article was submitted 01.09.2022; approved and accepted for publication after reviewing 06.09.2022.

Научная статья

УДК 629.7.017

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-53-62

ВЛИЯНИЕ УГЛА ОТКЛОНЕНИЯ УТОЧНОЙ НИТИ В АРМИРУЮЩЕМ НАПОЛНИТЕЛЕ НА УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПКМ

Р.А. Сатдинов¹, Р.С. Савицкий¹

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

Аннотация. В настоящее время для изготовления препрегов производят широкий ассортимент армирующих наполнителей. Ко всем наполнителям предъявляются определенные технические требования, в том числе и к внешнему виду. Однако в большинстве случаев отсутствует требование по углу отклонения уточной нити относительно основы ткани. В рамках данной работы рассмотрены причины возникновения отклонения уточной нити относительно основы ткани, которые приводят к образованию дефектных зон в препреге. Произведен замер угла отклонения уточной нити. Исследовано влияние такого отклонения на конечные упруго-прочностные свойства полимерного композиционного материала.

Ключевые слова: отклонение, уточная нить, свойства, влияние, угол отклонения, прочность

Для цитирования: Сатдинов Р.А., Савицкий Р.С. Влияние угла отклонения уточной нити в армирующем наполнителе на упруго-прочностные свойства ПКМ // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-53-62.

Scientific article

INFLUENCE OF WEFT THREAD DEFLECTION IN REINFORCING FILLER ON ELASTIC-STRENGTH PROPERTIES OF PCM

R.A. Satdinov¹, R.S. Savitsky¹

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

Abstract. Currently for the manufacture of prepregs a huge number of reinforcing fillers are produced. All fillers are subject to certain technical requirements, including appearance however there is no requirement for the angle of deflection of the weft thread relative to the warp of the fabric. In the framework of this work, the reasons for the deviation of the weft thread relative to the warp of the fabric, which lead to the formation of defective zones on the prepreg, are considered. The angle of deflection of the weft thread was measured. The effect of weft thread deflection on the final elastic-strength properties of a polymer composite material has been studied.

Keywords: deviation, weft thread, properties, influence, deviation angle, strength

For citation: Satdinov R.A., Savitsky R.S. Influence of weft thread deflection in reinforcing filler on elastic-strength properties of PCM. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-53-62.

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) пользуются все большей популярностью [1]. Производители предлагают широкий ассортимент ПКМ с самыми разными армирующими компонентами и связующими добавками на

основе полимеров. Как следствие, ПКМ на их основе имеют различные физические и химические свойства.

Полимерные композиционные материалы предназначены для решения самых разных задач, а также для применения при эксплуатации в достаточно жестких условиях. На практике это приводит к необходимости менять состав наполнителей и структуру армирования с учетом конкретной ситуации. В основном в качестве армирующих компонентов применяют стекло-, угле- и органоткани [2, 3].

В свою очередь, данные наполнители изготавливают в виде:

- жгутов;
- тканей (нити в рамках уровня укладывают в одном направлении; на выходе получают слоистую структуру, так как в каждом последующем слое нити располагаются перпендикулярно предыдущему);
- матов (эти наполнители представляют собой многослойные среды, где каждый из уровней – это ткань с упорядоченной нитяной структурой; для всех слоев выбирают единое направление).

В том случае если готовое изделие из ПКМ планируют эксплуатировать при минимальных или средних нагрузках, армирование выполняют при помощи стеклотканей. Данный вариант относится к бюджетным по сравнению с применением угле- и органотканей. В то же время физико-механические свойства получаемых деталей соответствуют требованиям для решения поставленной задачи. Для получения стеклотканей, из стекла вытягивают нити, обладающие одновременно и гибкостью, и устойчивостью к внешним воздействиям. Стекловолокно выдерживает нагревание, не горит, не впитывает воду, не вступает в химические реакции, не гниет и т. д.

Стекломассу для нитей можно получать как из бывшего в использовании стекла (боя), так и из стандартного исходного сырья. Массу пропускают через системы фильтров с ячейками разного диаметра. От этого зависит диаметр будущих волокон. Полностью готовые нити для удобства транспортировки и последующего использования наматывают на специальные бобины. Волокна скручивают в нити, из которых производят разнообразные сетки, ткани и нетканые полотна. Диаметр стекловолокон – минимальный. Чтобы они не истирались в процессе формирования нитей или тканей, применяют замасливатели – технологические или «прямые». Для изготовления первых используют парафиновые эмульсии или масла, а «прямые» замасливатели производят из аминсилана.

В настоящее время выпускают стеклоткани самых разных типов и назначения. Различаются и структура ткани, и исходное сырье. К наиболее востребованным относят следующие модификации стеклотканей (по назначению): конструкционные, строительные, радиотехнические и изоляционные. Исходя из материала основы и способа производства, выделяют следующие варианты стеклотканей: кварцевые, ровинговые и фильтрационные.

Строительные стеклоткани используют преимущественно при черновом оштукатуривании стен, что позволяет улучшить адгезию и увеличить срок эксплуатации покрытия. Кроме того, такие стеклоткани применяют для укрепления дорожных откосов и береговой линии. Отличить данный материал можно при наличии индексов в маркировке: СС, ССШ или СДА.

Отличие радиотехнических стеклотканей от аналогов заключается в наличии тончайшей металлической проволоки или нити в основе. Основное предназначение подобных материалов – отражение световых и радиоволн. В их названии обязательно должна присутствовать следующая аббревиатура: СТП, РСП, ТСОН или СММТ.

Изоляционные стеклоткани производят из стекла, не содержащего щелочи. Для защиты от внешних воздействий готовые волокна покрывают парафиновыми составами. Эти типы стеклотканей применяются в строительстве, для армирования изоляционных конструкций и т. д. В маркировке присутствуют символы: И или ПС.

Кремнеземные и кварцевые стеклоткани не теряют эксплуатационных качеств при температуре 1100 °С. Их физические и химические свойства не меняются при воздействии радиации, кислотных и щелочных сред. Однако в отличие от асбеста указанные стеклоткани не оказывают негативного воздействия на человека. Сфера применения материала практически не ограничена: строительство, промышленность, теплоизоляция и т. д. Отличить такую стеклоткань от других можно при наличии обязательной аббревиатуры: КТ и ТС.

Фильтрационные стеклоткани применяют при изготовлении фильтров для разделения различных субстанций на отдельные фракции, в том числе для отделения газов. От аналогов такие ткани отличаются следующей маркировкой: ТСФ или ССФ.

К группе ровинговых стеклотканей можно отнести практически любую стеклоткань вне зависимости от ее назначения. Главное, чтобы для получения материала использовались ровинги – не скрученные между собой пучки исходных волокон. Ровинговые стеклоткани можно приобрести как в листах, так и в рулонах. Далее можно вырезать заготовки практически любых площади и размеров. В маркировке ровинговых тканей значатся буквы ТР.

Перечисленные модификации стеклотканей отгружаются с заводов-производителей рулонами или листами. Максимальная ширина – 110 см. На основе полученных рулонов стеклотканей и полимерного связующего изготавливают полуфабрикат – препрег (предварительно пропитанная полимерным связующим ткань), из которого в свою очередь производят послойную выкладку и формование необходимого изделия.

В настоящее время большинство марок стеклотканей изготавливают на современных высокотехнологичных ткацких установках. Однако до сих пор используют и такие марки ткани, которые производят на устаревшем оборудовании. Одной из главных проблем изготовления стеклотканей является ее неравномерное натяжение в рулонах, обусловленное «рыхлой» намоткой на гильзе, что в свою очередь при пропитке ткани существенно сказывается на качестве получаемого полуфабриката.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4–6].

Материалы и методы

Тканые наполнители используют для улучшения эксплуатационных свойств ПКМ (прочности, жесткости и др.) и придания им требуемых характеристик. Наполнитель, как один из компонентов материала, имеет важнейшее значение при формировании основных свойств композита – от него в значительной степени зависят технологические свойства ПКМ и возможности их переработки в изделия.

К идеальному наполнителю предъявляют особые требования, которые в одном компоненте сочетать очень трудно. Он должен обладать высоким уровнем физико-механических свойств, низким водопоглощением, хорошей смачиваемостью, повышенной химической и термостойкостью, иметь низкую стоимость, быть негорючим, доступным для придания заданной формы изделиям и хорошо драпироваться.

В настоящее время основными наполнителями, используемыми при изготовлении конструкций из ПКМ для летательных аппаратов, являются стеклоткани марок Т-10-14, Т-15-76, Т-64(ВМП)-78, ТС-8/3-К-ТО и др. [7–9]. Данные стеклоткани различаются как назначением, так и основными свойствами (табл. 1).

Таблица 1

Основные свойства наполнителей (стеклотканей)

Стеклоткань	Толщина, мм	Поверхностная плотность, г/м ²	Плотность переплетения, нитей/см		Разрывная нагрузка, Н		Вид переплетения
			по основе	по утку	по основе	по утку	
Т-10-14	0,23±0,03	290±7	36±1	20±1	2940	1568	Сатин 8/3
Т-64(ВМП)	0,09±0,01	100±5	22±1	24±1	882 (90)	490 (50)	Сатин 4-ремизный
Т-15(П)-76	0,19±0,03	160±16	24±1	18±1	784 (80)	686 (70)	Сатин 5/3
ТС-8/3-К-ТО	0,28±0,03	290±20	36±1	20±1	980 (100)	539 (55)	Сатин 8/3

Для проведения данного исследования выбрана стеклоткань марки Т-64(ВМП) ввиду особенности ее изготовления. Вид переплетения для указанной стеклоткани – сатин 4-ремизный неправильный или саржа 2/2 из стеклянных крученых комплексных нитей. В основе используют нити ВМПС6 7,2×4 Z 10 или ВМПС6 14,4×2 Z 100, в утке – нити ВМПС6 7,2×2 Z 100 или ВМПС6 14,4×1 S 50. Используемая стеклоткань изготовлена с применением «прямого» замасливателя № 78.

Известно большое количество технологий пропитки армирующих наполнителей связующими, основная задача которых заключается в создании условий наилучшего смачивания поверхности волокон наполнителя пропитывающим составом. Процессы пропитки условно можно разделить на два вида:

– традиционные (с изготовлением полуфабриката – препрега, семипрега, премикса и т. д.);

– «директивные» или прямые, в которых процесс пропитки наполнителя осуществляется непосредственно в формообразующей оснастке.

В данной работе производство препрега выполняли по онлайн-технологии, т. е. изготовление пленки связующего и ее совмещение с тканым наполнителем проводили на пропиточной установке за единый технологический цикл. Использование данной технологии позволяет работать со связующими на основе низкодеформативных полимеров (например, таких как полиимиды), поскольку совмещение происходит непосредственно с низковязким расплавом [10–12].

На основе выбранной стеклоткани и расплавного эпоксидного связующего изготовлен препрег с массовым содержанием связующего 45±2 %. Далее методом вакуум-автоклавного формования на основе полученного препрега изготовлены плиты стеклопластика, из которых вырезаны образцы для определения предела прочности при растяжении и сжатии.

При испытаниях проводили определение:

- разрывной нагрузки стеклоткани (по ГОСТ 6943.10–2015);
- предела прочности и модуля упругости при растяжении стеклопластика (по ГОСТ Р 56785–2015);
- предела прочности при сжатии стеклопластика (по ГОСТ Р 56812–2015).

Результаты и обсуждение

Непосредственно перед изготовлением полуфабриката (препрега) проведен входной контроль свойств стеклоткани марки Т-64(ВМП) на соответствие требованиям нормативной документации [13]. Согласно полученным данным стеклоткань соответствовала техническим условиям на ее поставку. Однако при определении разрывной нагрузки при растяжении выявлен большой разброс по показателям. Разрывная нагрузка по основе стеклоткани составила от 1080 до 1530 Н, по утку – от 560 до 920 Н. Характер разрушения образцов из стеклоткани, имеющих минимальные значения разрывной нагрузки, согласно графику нагружения образцов, имел ступенчатый вид, т. е. разрушение нитей ткани происходило не одновременно, а поочередно (рис. 1).

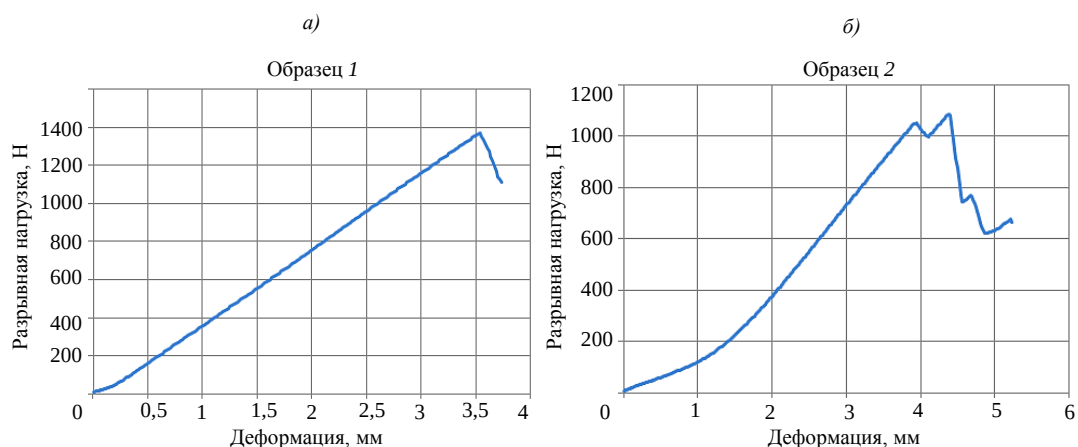


Рис. 1. Диаграммы испытанных образцов 1 и 2 из стеклоткани по основе при одновременном (а) и поочередном разрушении нитей (б)

Следует отметить, что при размотке (протяжке) рулона «сухой» стеклоткани часто наблюдается отклонение (неперпендикулярность) уточной нити относительно нитей основы ткани. Причиной образования отклонения уточной нити, по-видимому, является неравномерное натяжение нитей основы при производстве стеклотканей, что в свою очередь приводит к провисанию исходного (готового) полотна ткани при его движении на пропиточной установке в процессе изготовления препрега. Провисание полотна ткани при пропитке приводит не только к отклонению уточной нити, но и к образованию некондиционных зон (складки, недопропитка) на препреге (рис. 2).

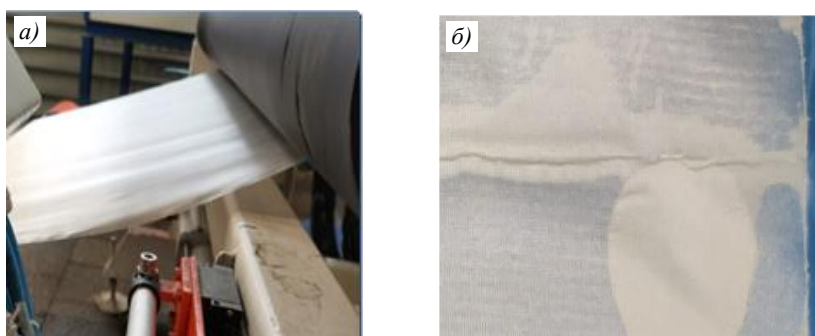


Рис. 2. Дефектные зоны: а – провисание ткани; б – складка на препреге

Для определения влияния отклонения уточной нити в препреге на механические свойства ПКМ изготовлен препрег стеклопластика на основе выбранной стеклоткани и расплавного эпоксидного связующего и проведен замер угла отклонения уточной нити (рис. 3).

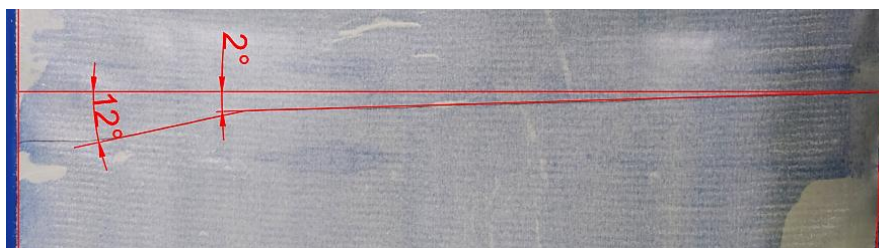


Рис. 3. Угол отклонения уточной нити в препреге

Видно, что в одной из сторон препрега образовалась зона с углом отклонения уточной нити, равным ~ 12 градусов. Изготовленный препрег раскроен на карты габаритным размером 500×460 мм. Кроме того, на их основе выложены плиты стеклопластика со схемой армирования в направлении $[0^\circ]_n$. Выкладка проведена по схеме, представленной на рис. 4: одна половина плиты стеклопластика получена из препрега, где отсутствует отклонение уточной нити, другая половина – из препрега с явным отклонением уточной нити.

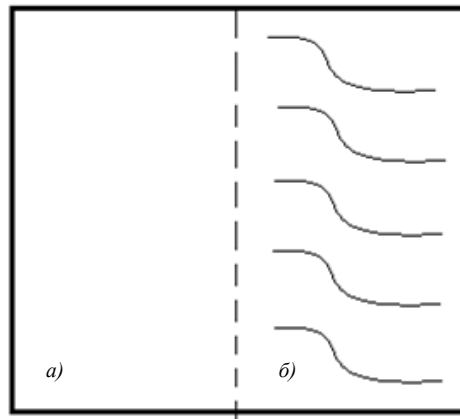


Рис. 4. Схема выкладки заготовки плиты стеклопластика из препрега без отклонения (а) и с отклонением (б) уточной нити

Плиты стеклопластика изготовлены вакуумно-автоклавным методом при конечном избыточном давлении 0,7 МПа [14–18]. Каждая полученная плита промаркирована и размечена (рис. 5). Для определения места расположения в исходной плите вырезанных и испытанных образцов из стеклопластика их маркировали в виде «ласточкиного хвоста» с условным обозначением зоны, откуда они были вырезаны. Из отформованных плит образцы вырезали для определения предела прочности при растяжении и сжатии в направлении основы и утка [19, 20]. Для минимизации влияния механической разрезки на свойства стеклопластика образцы для механических испытаний вырезали при помощи гидроабразивной установки [21–26].

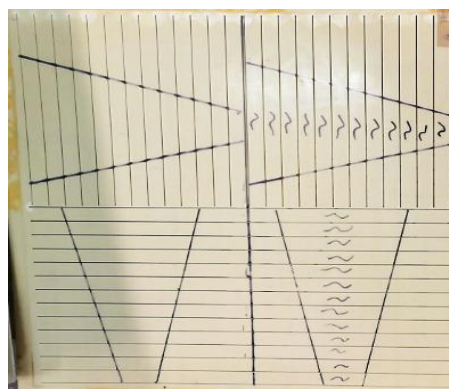


Рис. 5. Пример маркировки изготовленных плит стеклопластика

Механические испытания проводили с использованием испытательного оборудования фирмы Zwick/Roell Z050. Полученные результаты испытаний образцов из стеклопластика представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты механических испытаний образцов из стеклопластика

Свойства	Направление приложения нагрузки, градус	Значения свойств* (коэффициент вариации свойств)	
		при отсутствии отклонения уточной нити	при отклонении уточной нити
Предел прочности при растяжении, МПа	0	<u>605–660</u> 635 (2,4 %)	<u>545–650</u> 610 (5,5 %)
	90	<u>385–400</u> 390 (2,5 %)	<u>305–320</u> 315 (3,5 %)
Модуль упругости при растяжении, ГПа	0	<u>21–24</u> 22	<u>20–23</u> 21
	90	<u>14–15</u> 14	<u>10–12</u> 11
Предел прочности при сжатии, МПа	0	<u>445–490</u> 470 (2,5 %)	<u>415–480</u> 450 (5,0 %)
	90	<u>295–325</u> 310 (2,0 %)	<u>235–285</u> 265 (6,2 %)
Толщина монослоя, мм	–	<u>0,11–0,13</u> 0,12	
* В числителе – минимальное и максимальное значения, в знаменателе – среднее			

Исходя из данных табл. 2 установлено, что отклонение уточной нити в стеклоткани значительно влияет на механические свойства и коэффициент вариации свойств в стеклопластике в направлении приложения нагрузки 90 градусов.

Влияние отклонения уточной нити на предел прочности при растяжении образцов стеклопластика составляет:

- по направлению приложения нагрузки $[0^\circ]$ – от 2 до 9 %; разброс свойств (от минимального к максимальному) возрастает в 2 раза (с 2,4 до 5,5 %);
- по направлению приложения нагрузки $[90^\circ]$ от 19 до 20 % без увеличения коэффициента вариации.

Показатели предела прочности при сжатии продемонстрировали отклонение уточной нити по направлению приложения нагрузки $[0^\circ]$ и $[90^\circ]$ от 3 до 5 и от 12 до 20 % соответственно без увеличения коэффициента вариации.

Заключения

Во избежание перекоса уточной нити при изготовлении исходной ткани необходимы применение установок с поддержанием равномерного натяжения ее полотна и использование качественного (одинакового по свойствам) исходного сырья.

По результатам проведенной работы можно отметить следующее: чем больше отклонение угла уточной нити относительно основы ткани, тем большее влияние на механические свойства и их разброс в ПКМ оно имеет.

Для уменьшения угла отклонения уточной нити относительно основы ткани при изготовлении препрегов можно рекомендовать применение накопительных устройств и специализированных систем валов или повторную перемотку рулонов сухой ткани.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. № 5–6. С. 40–44.
2. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 720 с.
3. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е., Донецкий К.И. Применение плетеных преформ для полимерных композиционных материалов в гражданских отраслях промышленности (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-5-5.

4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // *Вестник Российской академии наук*. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
6. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // *Вестник РФФИ*. 2017. № 3. С. 97–105.
7. Башаров Е.А., Вагин А.Ю. Анализ применения композиционных материалов в конструкции планеров вертолетов // *Труды МАИ*. 2017. № 92. С. 1–13.
8. Зорин В.А. Опыт применения композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники // *Конструкции из композиционных материалов*. 2011. № 4. С. 44–59.
9. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
10. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 1. Автоматизированная выкладка лент (ATL) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 19.06.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
11. Малышева Г.В., Гращенков Д.В., Гузева Т.А. Оценка технологичности использования клеев и клеевых препрегов при изготовлении трехслойных панелей // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 26–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-26-30.
12. Сарычев И.А., Серкова Е.А., Хмельницкий В.В., Застрогина О.Б. Термореактивные связующие для материалов панелей пола летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 7 (79). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-26-33.
13. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В., Абрамов П.А., Сатдинов Р.А. Опыт применения технологического контроля полуфабрикатов ПКМ // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2014. Т. 16. № 6 (2). С. 393–398.
14. Composite materials handbook. US Department of Defense handbook, 2002. Vol. 3: Polymer matrix composites materials usage, design, and analysis. 734 p.
15. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
16. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // *Труды ВИАМ*. 2014. № 4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
17. Сатдинов Р.А., Истягин С.Е., Вешкин Е.А. Анализ температурно-временных параметров режимов отверждения ПКМ с заданными характеристиками // *Труды ВИАМ*. 2017. № 3 (51). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.03.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9.
18. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 3. С. 20–26.
19. Кобелев С.А., Данилов Г.И. Резка заготовок из полимерных композиционных материалов с применением различных смазочно-охлаждающих технологических средств // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2009. Т. 11. № 3 (2). С. 464–468.
20. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 128 с.
21. Савицкий Р.С. Влияние механической обработки образцов при порезке на испытания композитов // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2017. Т. 19. № 4 (2). С. 214–219.

22. Бойчук А.С., Генералов А.С., Степанов А.В. Неразрушающий контроль углепластиков на наличие несплошностей с использованием ультразвуковых фазированных решеток // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 3 (36). С. 84–89. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-84-89.
23. Мурашов В.В., Трифонова С.И. Контроль качества полимерных композиционных материалов ультразвуковым временным способом велосиметрического метода // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 4 (37). С. 86–90. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-86-90.
24. Бойчук А.С., Генералов А.С., Диков И.А. Контроль деталей и конструкций из полимерных композиционных материалов с применением технологии ультразвуковых фазированных решеток // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1 (46). С. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-45-50.
25. Неразрушающий контроль: справочник / под общ. ред. В.В. Клюева. М.: Машиностроение, 2006. Т. 3: Ультразвуковой контроль / И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. 864 с.
26. Антюфеева Н.В., Столянков Ю.В., Исходжанова И.В. Исследование и оценка свойств полимерных композиционных материалов по методикам, гармонизированным с международными стандартами // *Конструкции из композиционных материалов*. 2013. № 3. С. 41–45.

References

1. Kablov E.N. Marketing of materials science, aircraft building and industry: present and future. *Direktor po marketingu i sbytu*, 2017, no. 5–6, pp. 40–44.
2. Mikhailin Yu.A. *Fibrous polymeric composite materials in engineering*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2013, 720 p.
3. Vlasenko F.S., Raskutin A.E., Doneckij K.I. Application of braided preforms for polymer composite materials in civil industries (review). *Trudy VIAM*, 2015, no. 1, paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 27, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-5-5.
4. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
6. Kablov E.N. Formation of domestic space materials science. *Vestnik RFFI*, 2017, no. 3, pp. 97–105.
7. Basharov E.A., Vagin A.Yu. Analysis of the use of composite materials in the design of helicopter airframes. *Trudy MAI*, 2017, no. 92, pp. 1–13.
8. Zorin V.A. Experience in the use of composite materials in products of aviation and rocket-space technology. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, 2011, no. 4, pp. 44–59.
9. Raskutin A.E. Russian polymer composite materials of new generation, their exploitation and implementation in advanced developed constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
10. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 1. Automated Tape Laying (ATL). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: June 19, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
11. Malysheva G.V., Grashchenkov D.V., Guzeva T.A. Evaluation of technological use efficiency of adhesives and glue prepregs in the manufacture of three-layer panels. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 26–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-26-30.
12. Sarychev I.A., Serkova E.A., Khmel'nitsky V.V., Zastrogina O.B. Thermosetting binders for aircraft floor panel materials (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6049-2019-0-7-26-33.

13. Veshkin E.A., Postnov V.I., Strelnikov S.V., Abramov P.A., Satdinov R.A. Experience in the application of technological control of PCM semi-finished products. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*, 2014, vol. 16, no. 6 (2), pp. 393–398.
14. *Composite materials handbook*. US Department of Defense handbook, 2002. Vol. 3: Polymer matrix composites materials usage, design, and analysis. 734 p.
15. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
16. Postnova M.V., Postnov V.I. Development experience out-of-autoclave methods of formation PCM. *Trudy VIAM*, 2014, no. 4, paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 08, 2022). DOI 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
17. Satdinov R.A., Istyagin S.E., Veshkin E.A. Analysis of the temperature-time parameters mode curing PCM with specified characteristics. *Trudy VIAM*, 2017, no. 3, paper no. 9. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: March 13, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9.
18. Dushin M.I., Hrulkov A.V., Muhametov R.R. A choice of technological parameters of autoclave formation of details from polymeric composite materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2011, no. 3, pp. 20–26.
19. Kobelev S.A., Danilov G.I. Cutting blanks from polymer composite materials using various lubricating-cooling technological means. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2009, vol. 11, no. 3 (2), pp. 464–468.
20. Tager A.A. *Physico-chemistry of polymers*. Moscow: Scientific world, 2007, 128 p.
21. Savitsky R.S. Influence of mechanical processing of samples during cutting on the testing of composites. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2017, vol. 19, no. 4 (2), pp. 214–219.
22. Boychuk A.S., Generalov A.S., Stepanov A.V. NDT monitoring of CFRP structural health by ultrasonic phased array technique. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 3 (36), pp. 84–89. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-84-89.
23. Murashov V.V., Trifonova S.I. Quality control of polymer composite materials using ultrasonic time-of-flight velocimetric technique. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 4 (37), pp. 86–90. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-86-90.
24. Boychuk A.S., Generalov A.S., Dikov I.A. FRP parts and structures testing by phased array technique. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 1 (46), pp. 45–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-45-50.
25. *Non-destructive testing: reference book*. Ed. V.V. Klyuev. Moscow: Mashinostroenie, 2006, vol. 3: Ultrasonic testing. Ed. I.N. Ermolov, Yu.V. Lange, 864 p.
26. Antyufeeva N.V., Stolyankov Yu.V., Iskhodzhanova I.V. Research and assessment of the properties of polymer composite materials according to methods harmonized with international standards. *Konstruktsii iz kompozitsionnykh materialov*, 2013, no. 3, pp. 41–45.

Информация об авторах

Сатдинов Руслан Амиржанович, заместитель начальника филиала по производству, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

Ruslan A. Satdinov, Deputy Head of USTC for production, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ruslan S. Savitsky, Third category engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 21.07.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 30.08.2022.
The article was submitted 21.07.2022; approved and accepted for publication after reviewing 30.08.2022.

Научная статья

УДК 678.072: 678.078

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-63-76

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А.И. Ткачук¹, Е.В. Куршев¹, С.Л. Лонский¹, А.С. Любимова¹

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

Аннотация. Рассмотрено влияние введения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в модельную эпоксидную систему, а также характер их распределения в объеме полимерной композиции. Исследованы реологические характеристики, температуры стеклования, физико-механические свойства и микроструктуры отвержденных образцов исходной композиции и образцов, в которых МУНТ вводили с использованием ультразвукового диспергатора и трехвалкового смесителя в состав инжекционного связующего ВСЭ-30 и связующего ВСЭ-22, перерабатываемого по препреговой технологии.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, наномодификация, многостенные углеродные нанотрубки, ультразвуковое диспергирование, электронная микроскопия, реология

Для цитирования: Ткачук А.И., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Любимова А.С. Модификация эпоксидных связующих многостенными углеродными нанотрубками // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-63-76.

Scientific article

MODIFICATION OF EPOXY BINDERES WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

A.I. Tkachuk¹, E.V. Kurshev¹, S.L. Lonskii¹, A.S. Lyubimova¹

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

Abstract. Influence of way of introduction of multiwall carbon nanotubes (MUNT) in model epoxy system nature of their distribution in the volume of polymeric composition is investigated. Rheological characteristics, glass transition temperatures and physicomechanical properties, and also microstructures of otverzhdenny samples of initial composition and samples are investigated, in which MUNT were entered with use of ultrasonic dispergator and the three-roll mixer into structure injection binding VSE-30 and binding VSE-22 overworked on prepregovy technology.

Keywords: epoxy binder, nanomodification, multi-walled carbon nanotubes, ultrasonic dispersion, electron microscopy, rheology

For citation: Tkachuk A.I., Kurshev E.V., Lonskii S.L., Lyubimova A.S. Modification of epoxy binderes with multi-walled carbon nanotubes. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-63-76.

Введение

Одним из приоритетных направлений современной науки и передовых отраслей промышленности является создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения с использованием перспективных материалов (связующих, наполнителей

и др.) [1–3]. Современные композиты требуют высококачественных связующих, обеспечивающих самые высокие характеристики при снижении затрат на производство изделия и соблюдении требований экологических стандартов и принципов «зеленой химии» [4–6].

В настоящее время традиционная органическая химия углеродсодержащих соединений уже не позволяет получать материалы, отвечающие требованиям современного материаловедения. Актуальным в сфере производства полимеров является способ физико-химической модификации полимерной матрицы нанонаполнителями [7, 8]. Данный вид модификации является достаточно перспективным направлением для развития отрасли полимерных материалов, так как способствует реализации идеи управления их свойствами на уровне атомов и молекул, что, несомненно, должно отразиться на значительном изменении характеристик получаемых ПКМ и послужит толчком к созданию нового оборудования, механизмов и технологий высочайшего уровня [9, 10].

Современные технологии испытывают потребность в перспективных материалах с повышенными эксплуатационными характеристиками в течение длительного времени. Применение наномодификаторов, в том числе углеродных, позволяет не только варьировать специальные физические свойства ПКМ (такие как электропроводность и теплопроводность), но и повышать деформационные характеристики полимерной матрицы [11–13].

В настоящее время число публикаций, посвященных получению и исследованию ПКМ, структурированных углеродными наномодификаторами, в частности углеродными нанотрубками (УНТ), довольно велико [14–16]. Проводимые работы отличаются друг от друга тем, что используются разный состав связующего, различные способы получения материалов и количество вводимых в систему УНТ, а также методы исследования. Результаты исследования показывают, что введение нанотрубок в количестве от 0,001 до 4,0 % (по массе) может повысить модуль упругости материала до 30 %, а теплостойкость – на 20 °С.

Основными задачами при модификации связующего углеродными наночастицами являются равномерность их диспергирования и стабилизирование в объеме полимерной системы.

Равномерное распределение наночастиц в эпоксидной смоле возможно путем их предварительного диспергирования в растворителе с применением ультразвуковых колебаний, последующего смешения полученной дисперсии со смолой и удаления растворителя из образованной смеси. Однако такой способ не соответствует передовым технологиям создания современных безрастворных связующих, поскольку традиционное присутствие в связующих предыдущих поколений легколетучих и токсичных растворителей имеет значительный негативный эффект как при производстве полимерных композиций, так и при их переработке в ПКМ (повышенная пожароопасность, невозможность регулирования постоянного наноса связующего, большая вероятность образования пористых материалов, значительные энергозатраты при удалении растворителя, загрязнение окружающей среды токсичными растворителями и др.). В последнее время все активнее применяют расплавы, являющиеся экологически чистыми по сравнению с растворными связующими.

Получение полимерных композиций расплавного типа с нанодобавками, заключающееся во введении наномодификаторов (непосредственно при изготовлении композиции) в расплав, является довольно сложной задачей ввиду невозможности равномерного распределения их небольшого количества по всему объему полимерной системы [17].

Использование при разработке наноструктурированных ПКМ премиксов на основе различных углеродных наномодификаций [18], в том числе функционализированных

УНТ, позволит избежать вопросов, касающихся равномерности распределения и стабилизации наномодификаторов во всем объеме полимерной системы. Так, в компании Nanocyl (США) [19–22] препреги марки Pregcyl, обладающие повышенной трещиностойкостью, изготавливают с добавками премиксов на основе эпоксидных смол и УНТ. Эпоксидные премиксы марки Hybtonite компании AmroyEurope [23] применяют в судостроении и при изготовлении спортивного инвентаря. В России промышленным выпуском наноуглеродного материала занимаются ООО «OCSiAl» (г. Новосибирск), ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) и компания Dealtom (г. Москва) [24, 25], при этом мастербатчи на основе эпоксидной смолы и одностенных УНТ производит только ООО «OCSiAl».

При разработке методов модификации связующего углеродными нанотрубками необходимо, прежде всего, учитывать существующую проблему в обеспечении равномерности диспергирования УНТ по всему объему полимерной системы. Решение данной задачи существенно зависит от концентрации трубок. С повышением содержания УНТ увеличивается негативное влияние их жгутовой структуры (нанотрубки сбиваются в жгуты вследствие ван-дер-ваальсовых сил) – в результате различной ориентации жгутов образуется свободное пространство, заполненное полимерным материалом. Такое неравномерное распределение приводит к ухудшению механических характеристик создаваемых композитов.

Для наиболее полной реализации уникальных свойств нанотрубок при формировании ПКМ требуется их эффективное сопряжение с матрицей материала, что, как правило, невозможно без функционализации УНТ, т. е. «прививания» к ним различных химических функциональных групп. Использование нефункционализированных углеродных наноматериалов связано со специфическими затруднениями [26, 27]. Дело в том, что УНТ склонны образовывать агрегаты, препятствующие их равномерному распределению в матрице и тем самым не позволяющие достигать желаемой эффективности при модификации полимера.

Благодаря высоким механическим характеристикам УНТ, а также широким возможностям функционализации поверхности, обеспечивающей ковалентное взаимодействие с полимерной матрицей, нанотрубки могут способствовать созданию ПКМ с высокими прочностными свойствами. Функционализация наночастиц проводится для улучшения последующего диспергирования модифицирующей добавки в полимерной матрице, а также для формирования ковалентных связей между матрицей и наночастицей. При управляемой химической модификации происходит формирование на поверхности УНТ функциональных групп. Такое химическое «прививание» нанотрубок делает их перспективными наполнителями для модификации полимерных матриц. Наиболее успешным является применение УНТ, функционализированных карбоксильными, аминными и гидроксильными группами. По сравнению с исходными структурами, модифицированные разнообразными функциональными группами углеродные нанотрубки обладают другими физическими и физико-химическими свойствами, появляется возможность плотной сборки трубок в один упорядоченный массив со строго определенными характеристиками.

В данной работе исследовано влияние функционализированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) марки ТАУНИТ-М и способа приготовления эпоксидных премиксов на их основе на вязкость и жизнеспособность, режим отверждения, температуру стеклования, механическую прочность и микроструктуру эпоксидных связующих, перерабатываемых по препреговой (марки ВСЭ-22) и инъекционной технологиям (марки ВСЭ-30) [28], разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Материалы и методы

Объекты исследования

В работе использованы:

- многостенные карбоксилированные углеродные нанотрубки производства ООО «НаноТехЦентр» с 6–8 слоями, внешним диаметром от 8 до 15 нм, длиной >2 мкм и неуглеродными примесями в количестве не более 1 % (по массе);
- эпоксидная смола марки ЭД-20;
- дициандиамид;
- препреговое эпоксидное связующее марки ВСЭ-22;
- инфузионное эпоксидное связующее марки ВСЭ-30.

Методы исследования

Реологические испытания образцов проводили на ротационном вискозиметре Брукфильда (модели САР 2000+ Н и модели САР 2000+ L) в изотермическом режиме: при температурах 25 и 75 °С и скорости сдвига 66,66 с⁻¹.

Для исследования физико-химических свойств использовали дифференциальный сканирующий калориметр марки 201-F1 фирмы Netzsch. Исследования проводили в интервале температур от 20 до 300 °С, в токе азота, со скоростью сканирования 10 °С/мин [29, 30].

Термомеханические свойства отвержденных образцов регистрировали на приборе динамического механического анализа (ДМА) марки ДМА 242С фирмы Netzsch (размер образцов 50×10×4 мм). Исследования проводили в интервале температур от 10 до 130 °С, со скоростью сканирования 10 °С/мин.

Измерение физико-механических характеристик отвержденных образцов осуществляли на машинах Тиратест 2300 (исследование прочности при статическом изгибе при размере образцов 80×10×4 мм по ГОСТ 25.601–80) и Zwick Z 005 (исследование трещиностойкости (вязкости разрушения) при размере образцов 60×12×6 мм по ASTM D5045).

Приклеивание образцов к специальным держателям для сканирующего электронного микроскопа выполняли с помощью токопроводящего клея на основе углерода. Для выявления тонкой структуры материала поверхности образцов подвергали ионно-плазменному травлению в вакуумной установке ионно-плазменного травления марки JFC-1100 компании Jeol.

Микроструктурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе марки TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных электронов при увеличениях от ×2000 до ×20000.

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

Результаты и обсуждение

Для выбора оптимального метода введения МУНТ в эпоксидные связующие марки ВСЭ-22 и ВСЭ-30 изготовлены модельные композиции «эпоксидная смола ЭД-20–отвердитель дициандиамид», в которых такие нанотрубки в количестве 2,5 % (по массе) диспергировали с использованием трехвалкового смесителя фирмы Exact 80 Е и ультразвукового диспергатора марки УЗДН-2Т (УЗ-обработка). По данным научнотехнической литературы, обе технологии позволяют получать премиксы с высоким содержанием наноматериала в промышленных масштабах с требуемыми характеристиками. После отверждения модельных композиций методом электронной микроскопии исследованы размер углеродных наноагломератов и характер их распределения в объеме эпоксидной матрицы (рис. 1–3).

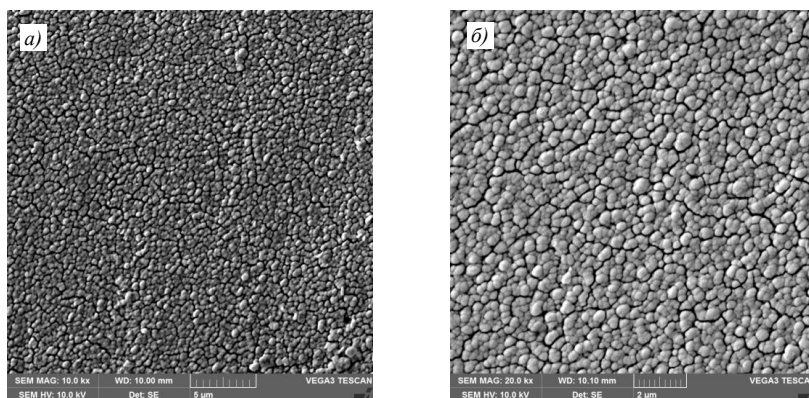


Рис. 1. Микроструктура ($a - \times 10000$; $b - \times 20000$) низкотемпературного скола отвержденного экспериментального образца модельной композиции «чистая смола–отвердитель»

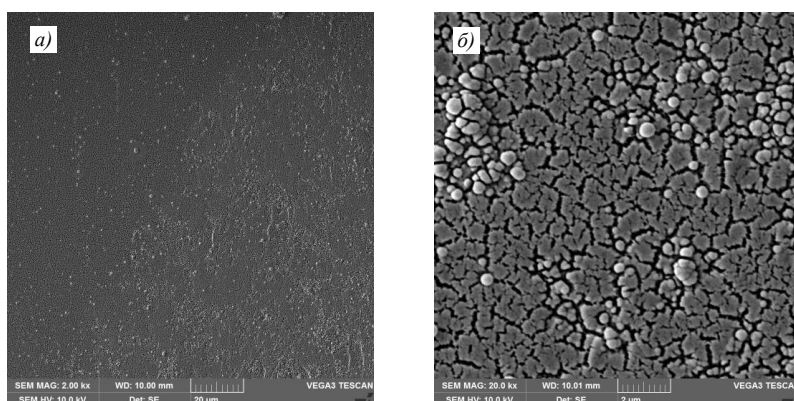


Рис. 2. Микроструктура ($a - \times 2000$; $b - \times 20000$) низкотемпературного скола отвержденного экспериментального образца модельной композиции с диспергированными с помощью трехвалкового смесителя многостенными углеродными нанотрубками в количестве 2,5 % (по массе)

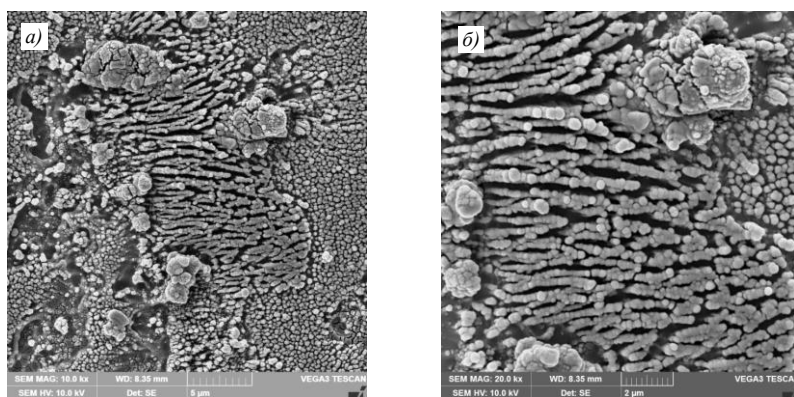


Рис. 3. Микроструктура ($a - \times 10000$; $b - \times 20000$) низкотемпературного скола отвержденного экспериментального образца модельной композиции с диспергированными с помощью ультразвукового диспергатора многостенными углеродными нанотрубками в количестве 2,5 % (по массе)

Видно, что топологическая структура отвержденной исходной эпоксидной матрицы и отвержденного образца, в котором МУНТ вводили с применением трехвалкового смесителя, имеют схожий характер. Использование санирования для введения нанотрубок в эпоксидную композицию приводит к появлению зон с повышенным содержанием наноматериала. Таким образом, для диспергирования сухих МУНТ в эпоксидные компаунды наиболее перспективным способом является применение трехвалкового смесителя.

Анализ научно-технической литературы показывает, что положительный эффект от введения УНТ в эпоксидные композиции достигается при их концентрации ~0,1 % (по массе) и менее. В работе изготовлены образцы наномодифицированного препрегового связующего марки ВСЭ-22 с применением МУНТ. Углеродные нанотрубки вводили в связующее в виде премикса на основе эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 и МУНТ в количестве 2,5 % (по массе). Премиксы получены при диспергировании на трехвалковом смесителе и ультразвуковом диспергаторе углеродного наноматериала. На последней стадии синтеза связующего ВСЭ-22 они введены в количестве 0,05 % (по массе) [31].

Однако в композиции, полученной на основе премикса, изготовленного с использованием МУНТ, введенных с помощью ультразвукового диспергатора, при просмотре через предметное стекло наблюдали черные вкрапления. Это свидетельствует об агломерации нанотрубок в неотвержденной композиции, т. е. применение ультразвука нецелесообразно при диспергировании УНТ в смоляной компонент. Несмотря на данный фактор, изучение свойств полученной композиции было продолжено.

Исследование кинетических закономерностей полимеризации связующего ВСЭ-22 и его наномодифицированных аналогов (табл. 1) показало, что их отверждение протекает в одном температурном интервале (160–320 °С) и имеет схожий характер, а тепловые эффекты изменяются в пределах от 331 до 342 Дж/г.

Таблица 1

Характеристики образцов исходного связующего ВСЭ-22 и его наномодифицированного аналога с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в количестве 0,05 % (по массе), полученные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Характеристика	Значение характеристики для		
	связующего ВСЭ-22	аналога с МУНТ, диспергированными с помощью	
		УЗ-обработки	трехвалкового смесителя
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	331	342	337
Температурный интервал пика ДСК, °С	T_n	160	157
	T_{max}	212	211
	T_k	317	309
Примечание. T_n и T_k – соответственно начальная и конечная температуры интервала пика ДСК.			

Таким образом, по данным ДСК, введение МУНТ в связующее ВСЭ-22 практически не меняет характер отверждения, однако ввиду наличия функциональных групп на поверхности нанотрубок наблюдается незначительное повышение реакционной способности модифицированных композиций, которые, впрочем, находятся в пределах статистической погрешности.

Исследование микроструктуры отвержденных образцов подтвердило, что технология УЗ-обработки (рис. 4, б) не способствует качественному распределению нанотрубок по всему объему полимерной матрицы, а распределение углеродного наноматериала на трехвалковом смесителе (рис. 4, в) позволяет избежать образования крупных частиц в отвержденной матрице. При этом наблюдается структурирование эпоксидной матрицы по сравнению с исходным составом.

Для определения технологических характеристик полученных композиций (табл. 2) исследованы их реологические свойства на вискозиметре Брукфильда при температуре 75 °С, пригодной для переработки связующего в препрег, а также время гелеобразования при температуре 145 °С.

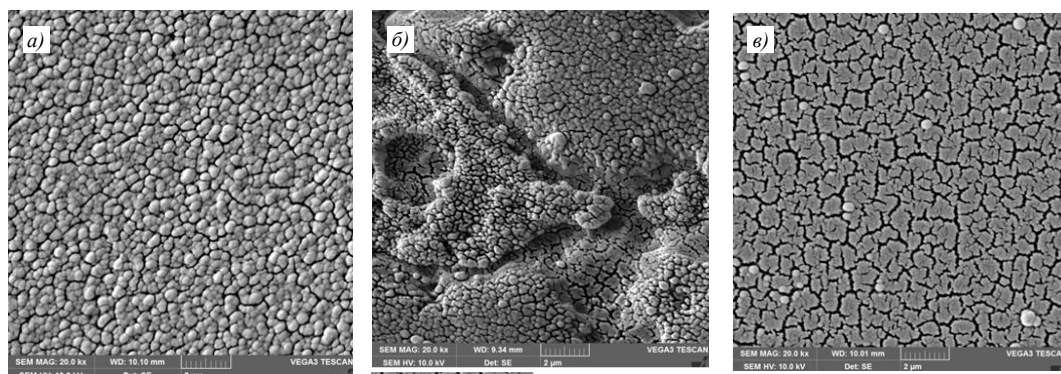


Рис. 4. Микроструктуры ($\times 20000$) образцов отвержденного исходного связующего ВСЭ-22 (а) и его модифицированного аналога с наномодификатором, введенным с использованием УЗ-обработки (б) и трехвалкового смесителя (в)

Таблица 2

Технологические свойства образцов исходного связующего ВСЭ-22 и его наномодифицированного аналога с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в количестве 0,05 % (по массе)

Связующее		Вязкость, Па·с	Время гелеобразования, мин
		при температуре, °С	
		75	145
ВСЭ-22		37	58
Аналог с МУНТ, диспергированный с помощью	трехвалкового смесителя	41	54
	УЗ-обработки	42	52

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что введение МУНТ в количестве 0,05 % (по массе) приводит к повышению вязкости и уменьшению времени гелеобразования в пределах 10 % от исходных значений.

Для проведения испытаний на теплостойкость и определения физико-механических характеристик модельные композиции исходного и наномодифицированного связующего ВСЭ-22 отверждены при температуре 180 °С в течение 4 ч. Полученные образцы исследованы (табл. 3) на прочность при статическом изгибе ($\sigma_{в.из}$, $E_{из}$) по ГОСТ 4648–2014 и удельную работу расслоения в условиях отрыва ($G_{1с}$) по ГОСТ 56815–2015; определена температура стеклования в сухом ($T_{сdry}$) и увлажненном ($T_{сwet}$) состояниях.

Таблица 3

Теплостойкость и физико-механические характеристики образцов исходного связующего ВСЭ-22 и его наномодифицированного аналога с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) в количестве 0,05 % (по массе)

Связующее		$\sigma_{в.из}$, МПа	$E_{из}$, МПа	$G_{1с}$, Дж/м ²	$T_{сdry}$, °С	$T_{сwet}$, °С
ВСЭ-22		93	2,9	375	175	159
Аналог с МУНТ, диспергированный с помощью	трехвалкового смесителя	116	3,7	530	184	169
	УЗ-обработки	87	2,8	349	171	162

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что введение МУНТ в связующее ВСЭ-22 в случае использования премикса, изготовленного с предварительной УЗ-обработкой, приводит к снижению не только температуры стеклования, но и прочностных свойств эпоксидной композиции, в то время как применение трехвалкового смесителя для получения концентрата МУНТ позволяет получать композиции с повышенными вязкостью разрушения (до 30 %) и прочностью при статическом изгибе. Кроме того, введение частиц наномодификатора в связующее может приводить к повышению плотности упаковки частиц микродисперсной фазы в микрофазовой структуре отвержденного полимера, что способствует улучшению физико-механических свойств [32–35].

Однако следует учитывать тот факт, что, несмотря на 30%-ное увеличение упруго-прочностных характеристик полимерной композиции, актуальность ее применения в промышленности определяется стоимостью конечного изделия. Высокая стоимость УНТ и дополнительные стадии приготовления премикса и его введения в связующее значительно увеличивают стоимость готовых изделий из ПКМ.

Исследовано также влияние функционализированных МУНТ на свойства двухкомпонентного инфузионного связующего марки ВСЭ-30. С этой целью на трехвалковом смесителе изготовлены премиксы на основе эпоксидиановой смолы марки ЭД-20 и МУНТ в количестве 2,5 % (по массе).

На заключительной стадии совмещения компонентов добавлено расчетное количество премикса, что обеспечивало содержание нанотрубок в связующем в количестве от 0,01 до 0,1 % (по массе).

Для определения технологических характеристик полученных композиций (табл. 4) исследованы их реологические свойства при температуре 25 °С, а также время гелеобразования при температуре 60 °С.

Таблица 4

Технологические свойства образцов исходного связующего ВСЭ-30 и его наномодифицированного аналога с разным содержанием многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)

Связующее		Вязкость, Па·с	Время достижения вязкости 1,0 Па·с, мин	Время гелеобразования при температуре 60 °С, мин
		при температуре 25 °С		
ВСЭ-30		0,39	90	54
Аналог с МУНТ в количестве, % (по массе)	0,01	0,49	75	47
	0,05	0,72	43	43
	0,1	1,1	—	39

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что введение МУНТ в количестве 0,01 % (по массе) приводит к незначительному повышению вязкости и уменьшению времени гелеобразования в пределах до 5 % от исходных значений. Однако увеличение концентрации нанотрубок до 0,05 % (по массе) в системе снижает его технологическую жизнеспособность до 43 мин, дальнейшее повышение количества МУНТ приводит к резкому нарастанию вязкости, что не позволяет перерабатывать данную композицию по инъекционной технологии. Таким образом, последующие работы проводили с использованием МУНТ в количестве 0,01 и 0,05 % (по массе).

Исследование методом ДСК отверждения связующего ВСЭ-30 и его наномодифицированных композиций (табл. 5) показало, что введение МУНТ приводит к увеличению реакционной способности и ухудшению его технологических характеристик.

Таблица 5

Характеристики образцов исходного связующего ВСЭ-30 и его наномодифицированного аналога с разным содержанием многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)

Характеристика		Значение характеристики для		
		связующего ВСЭ-30	аналога с МУНТ в количестве, % (по массе)	
			0,01	0,05
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г		469	456	432
Температурный интервал пика ДСК, °С	T_n	22	22	22
	T_{max}	77	75	71
	T_k	160	154	151
Примечание. T_n и T_k – соответственно начальная и конечная температуры интервала пика ДСК.				

Для проведения испытаний на теплостойкость и определения физико-механических характеристик композиции исходного и наномодифицированного связующего ВСЭ-30 отверждены при температуре 120 °С в течение 3 ч. Полученные образцы исследованы при температуре 20 °С (табл. 6) на прочность при статическом изгибе по ГОСТ 4648–2014 и на растяжение (δ – относительное удлинение) по ГОСТ Р 56785–2015.

Таблица 6

Теплостойкость и физико-механические характеристики образцов исходного связующего ВСЭ-30 и его наномодифицированного аналога с разным содержанием многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ)

Связующее		$\sigma_{в.из}$, МПа	$E_{из}$, МПа	δ , %	$T_{сdry}$, °С
ВСЭ-30		145	2,9	2,9	119
Аналог с МУНТ в количестве, % (по массе)	0,01	156	3,2	3,1	118
	0,05	137	2,7	2,6	115

Из данных, представленных в табл. 6, видно, что из наномодифицированных образцов связующего ВСЭ-30 композиция, содержащая 0,01 % (по массе) МУНТ, позволяет повысить до 10 % прочностные характеристики, в то время как увеличение содержания нанотрубок в эпоксидной матрице приводит к снижению механических и теплостойких свойств.

Однако следует учитывать тот факт, что, несмотря на 30 и 10%-ное увеличение упруго-прочностных характеристик наномодифицированных связующих марок ВСЭ-22 и ВСЭ-30 соответственно, актуальность их применения в промышленности определяется стоимостью конечного изделия. Так, использование УНТ приводит к значительному повышению итоговой стоимости изделия из ПКМ как вследствие высокой стоимости наноматериала, так и за счет дополнительных трудозатрат на приготовление премикса и его введение в связующие с наноматериалом. Кроме того, в случае инъекционного связующего ВСЭ-30 при введении нанотрубок наблюдается увеличение его реакционной способности, что снижает жизнеспособность композиции, делая ее менее технологичной.

Таким образом, наномодификация эпоксидных связующих с целью улучшения их характеристик наиболее перспективна только на стадии их разработки и с учетом всех возникающих изменений технологических характеристик и функциональности используемых компонентов.

Заключения

В работе представлены технологические и термомеханические свойства связующих марок ВСЭ-22 и ВСЭ-30, модифицированных многостенными карбоксилированными углеродными нанотрубками, а также исследованы методики диспергирования МУНТ. Исследование микроструктуры отвержденных модельных композиций «эпоксидная смола–дициандиамида–МУНТ», полученных с использованием трехвалкового смесителя и ультразвукового диспергатора, показало, что санирование сухих МУНТ не обеспечивает равномерного распределения нанотрубок в объеме эпоксидной композиции. В то же время топологическая структура отвержденной исходной эпоксидной матрицы и отвержденного образца, в котором МУНТ вводили с применением трехвалкового смесителя, имеют схожий характер, при этом видимых участков, обогащенных нанотрубками, не наблюдается.

Результаты исследования технологических и эксплуатационных свойств отвержденных образцов исходного и наномодифицированного связующего ВСЭ-22 показали, что введение 0,05 % (по массе) МУНТ с помощью метода вальцевания позволяет повысить вязкость разрушения и прочность при статическом изгибе до 30 % без существенного изменения реологических характеристик. Использование УЗ-обработки для приготовления наноконцентрата не позволяет улучшить механические характеристики эпоксидного связующего.

Наномодификация инфузионного связующего ВСЭ-30 добавками МУНТ в количестве от 0,05 до 0,1 % (по массе) приводит к ухудшению его технологических и механических характеристик. Композиция, содержащая 0,01 % (по массе) нанотрубок, позволяет повысить прочность материала всего лишь до 10 %, однако стоимость МУНТ и трудозатраты на изготовление премикса значительно увеличивают себестоимость такого модифицированного связующего.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Кулагина Г.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
2. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // *Российские нанотехнологии*. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 24–42.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
5. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М. Наноматериалы – прорыв в материаловедении микромира // 75 лет. *Авиационные материалы*. М.: ВИАМ, 2007. С. 225–232.
6. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
7. Шитов Р.О., Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Куршев Е.В. Исследование влияния модифицирующих добавок различной природы на термоокислительную устойчивость модельного кремнийорганического связующего // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6–7 (89). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-19-28.
8. Campbell F.C. *Structural Composite Materials*. ASM International; Materials Park; Ohio, 2010, 500 p.
9. Singh N.P., Gupta V.K., Singh A.P. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review // *Polymer*. 2019. Vol. 180. Art. 121724.

10. Smoleń P., Czujko T., Komorek Z. et al. Mechanical and electrical properties of epoxy composites modified by functionalized multiwalled carbon nanotubes // *Materials*. 2021. Vol. 14. No. 12. P. 3325–3340.
11. Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Дьячкова Т.П., Гуревич Я.М., Майорова И.А., Шведкова А.К., Валева Е.О., Юрков Г.Ю. Структурообразование и особенности влагопоглощения эпоксинанокомпозитов с углеродными нанотрубками // *Перспективные материалы*. 2015. № 6. С. 48–56.
12. Rajan J.S. Effective use of nano-carbons in controlling the electrical conductivity of epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 2021. Vol. 202. Art. 108554.
13. Asthana A., Srivastava V. Analysis of mechanical strength and Young's modulus of ultrasonically functionalised CNT-epoxy composites // *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2021. Vol. 7. P. 1–8.
14. Zhang D., Huang Y., Chia L. Effects of carbon nanotube (CNT) geometries on the dispersion characterizations and adhesion properties of CNT reinforced epoxy composites // *Composite Structures*. 2022. Vol. 296. Art. 115942.
15. Jen Y.M., Huang J.C. Synergistic effect on the thermomechanical and electrical properties of epoxy composites with the enhancement of carbon nanotubes and graphene nano platelets // *Materials*. 2019. Vol. 12. No. 2. P. 255–266.
16. Han S., Meng Q., Araby S. et al. Mechanical and electrical properties of graphene and carbon nanotube reinforced epoxy adhesives: Experimental and numerical analysis // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 120. P. 116–126.
17. Wang F.X., Liang W.Y., Wang Z.Q. et al. Preparation and property investigation of multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/epoxy composite films as high-performance electric heating (resistive heating) element // *Express Polymer Letters*. 2018. Vol. 12. No. 4. P. 285–295.
18. Methods and compositions for increasing productivity in composite manufacturing comprising profile drawing and applications thereof: pat. FI 125348 B; filed 11.05.09; publ. 10.01.11.
19. Catalytic composition for synthesizing carbon nanotubes: pat. US 9731277 B2; filed 08.03.12; publ. 15.08.17.
20. Polymer-based composites comprising carbon nanotubes as a filler, method for producing said composites, and associated uses: pat. US 7968660 B2; filed 10.06.09; publ. 28.06.11.
21. Method for the preparation of a reinforced thermoset polymer composite: pat. US 8613980 B2; filed 17.07.09; publ. 24.12.13.
22. Method of synthesizing a support catalyst for the production of carbon nanotubes: pat. US 7754181 B2; filed 09.12.05; publ. 13.07.10.
23. Hybrid materials and related methods and devices: pat. US 9243146 B2; filed 11.10.05; publ. 26.01.16.
24. Способ ковалентной функционализации углеродных нанотрубок с одновременным ультразвуковым диспергированием для введения в эпоксидные композиции: пат. 2660852 Рос. Федерация; заявл. 14.06.17; опубл. 10.07.18.
25. Способ модифицирования углеродных наноматериалов: пат. 2548083 Рос. Федерация; заявл. 18.06.13; опубл. 10.04.15.
26. Roy S., Petrova R.S., Mitra S. Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites // *Nanotechnology reviews*. 2018. Vol. 7. No. 6. P. 475–485.
27. Yourdkhani M., Liu W., Baril-Gosselin S. et al. Carbon nanotube-reinforced carbon fibre-epoxy composites manufactured by resin film infusion // *Composites Science and Technology*. 2018. Vol. 166. P. 169–175.
28. Кудрявцева А.Н., Ткачук А.И., Григорьева К.Н., Гуревич Я.М. Использование связующего марки ВСЭ-30, перерабатываемого по инфузионной технологии, для изготовления низко- и средненагруженных деталей конструкционного назначения // *Труды ВИАМ*. 2019. № 1 (73). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39.
29. Антюфеева Н.В., Алексакин В.М., Столянков Ю.В. Определение степени отверждения ПКМ методами термического анализа // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 3 (36). С. 79–83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83.

30. Кондрашов С.В., Мараховский П.С., Майорова И.А., Егоров А.А., Мансурова И.А., Юрков Г.Ю. Влияние режима отверждения на формирование структуры эпоксикомпозитов в присутствии углеродных нанотрубок // Перспективные материалы. 2014. № 6. С. 56–63.
31. Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В. Перспективность использования углеродных нанотрубок для придания поверхности полимерных материалов функциональных свойств (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). Ст. 02. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-11-21.
32. Загора А.Г., Кондрашов С.В., Антюфеева Н.В., Пыхтин А.А. Исследование влияния технологических режимов изготовления эпоксинанокмозитов с углеродными нанотрубками на их теплостойкость // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73.
33. Эпоксидная композиция для изготовления изделий из ПКМ: пат. 2488612 Рос. Федерация; заявл. 18.04.12; опубл. 27.07.13.
34. Кондрашов С.В., Меркулова Ю.И., Мараховский П.С., Дьячкова Т.П., Шашкеев К.А., Попков О.В., Старцев О.В., Молоков М.В., Куршев Е.В., Юрков Г.Ю. Особенности деградации физико-механических свойств эпоксинанокмозитов с углеродными нанотрубками при тепловлажностном воздействии // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 5. С. 657–665.
35. Деев И.С., Железина Г.Ф., Лонский С.Л., Куршев Е.В. Особенности формирования микро-структуры полимерной матрицы в органопластике на основе многокомпонентного эпоксидного связующего // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-22-31.

References

1. Kablov E.N., Kulagina G.S., Zhelezina G.F., Lonskii S.L., Kurshev E.V. Microstructure research of the unidirectional organoplastic based on Rusar-NT aramid fibers and epoxy-polysulfone binder. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 19–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-19-26.
2. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects for the use of carbon-containing nanoparticles in binders for polymer composite materials. *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 2013, vol. 8, no. 3–4, pp. 24–42.
3. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polymer Materials and Technologies*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.
4. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
5. Kablov E.N., Gunyaev G.M. Nanomaterials – a breakthrough in materials science of the microcosm. 75 years. *Aviation materials*. Moscow: VIAM, 2007, pp. 225–232.
6. Pavlyuk B.Ph. The main directions in the field of development of polymeric functional materials. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
7. Shitov R.O., Kitaeva N.S., Shiryakina Yu.M., Kurshev E.V. Research of influence of modifiers of varied nature on the thermo-oxidative stability of a model silicone binder. *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 19, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-19-28.
8. Campbell F.C. *Structural Composite Materials*. Ohio: ASM International, 2010, 500 p.
9. Singh N.P., Gupta V.K., Singh A.P. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review. *Polymer*, 2019, vol. 180, art. 121724.
10. Smoleń P., Czujko T., Komorek Z. et al. Mechanical and electrical properties of epoxy composites modified by functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 12, pp. 3325–3340.
11. Marakhovsky P.S., Kondrashov S.V., Dyachkova T.P., Gurevich Ya.M., Mayorova I.A., Shvedkova A.K., Valevin E.O., Yurkov G.Yu. Structure formation and features of moisture absorption of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes. *Perspektivnye materialy*, 2015, no. 6, pp. 48–56.

12. Rajan J.S. Effective use of nano-carbons in controlling the electrical conductivity of epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2021, vol. 202, art. 108554.
13. Asthana A., Srivastava V. Analysis of mechanical strength and Young's modulus of ultrasonically functionalised CNT-epoxy composites. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 2021, vol. 7, pp. 1–8.
14. Zhang D., Huang Y., Chia L. Effects of carbon nanotube (CNT) geometries on the dispersion characterizations and adhesion properties of CNT reinforced epoxy composites. *Composite Structures*, 2022, vol. 296, art. 115942.
15. Jen Y.M., Huang J.C. Synergistic effect on the thermomechanical and electrical properties of epoxy composites with the enhancement of carbon nanotubes and graphene nano platelets. *Materials*, 2019, vol. 12, no. 2, pp. 255–266.
16. Han S., Meng Q., Araby S. et al. Mechanical and electrical properties of graphene and carbon nanotube reinforced epoxy adhesives: Experimental and numerical analysis. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 120, pp. 116–126.
17. Wang F.X., Liang W.Y., Wang Z.Q. et al. Preparation and property investigation of multi-walled carbon nanotube (MWCNT)/epoxy composite films as high-performance electric heating (resistive heating) element. *Express Polymer Letters*, 2018, vol. 12, no. 4, pp. 285–295.
18. *Methods and compositions for increasing productivity in composite manufacturing comprising profile drawing and applications thereof*: pat. FI 125348 B; filed 11.05.09; publ. 10.01.11.
19. *Catalytic composition for synthesizing carbon nanotubes*: pat. US 9731277 B2; filed 08.03.12; publ. 15.08.17.
20. *Polymer-based composites comprising carbon nanotubes as a filler, method for producing said composites, and associated uses*: pat. US 7968660 B2; filed 10.06.09; publ. 28.06.11.
21. *Method for the preparation of a reinforced thermoset polymer composite*: pat. US 8613980 B2; filed 17.07.09; publ. 24.12.13.
22. *Method of synthesizing a support catalyst for the production of carbon nanotubes*: pat. US 7754181 B2; filed 09.12.05; publ. 13.07.10.
23. *Hybrid materials and related methods and devices*: pat. US 9243146 B2; filed 11.10.05; publ. 26.01.16.
24. *Method for covalent functionalization of carbon nanotubes with simultaneous ultrasonic dispersion for introduction into epoxy compositions*: pat. 2660852 Rus. Federation; filed 14.06.17; publ. 10.07.18.
25. *Method for modifying carbon nanomaterials*: pat. 2548083 Rus. Federation; filed 18.06.13; publ. 10.04.15.
26. Roy S., Petrova R.S., Mitra S. Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites. *Nanotechnology reviews*, 2018, vol. 7, no. 6, pp. 475–485.
27. Yourdkhani M., Liu W., Baril-Gosselin S. et al. Carbon nanotube-reinforced carbon fibre-epoxy composites manufactured by resin film infusion. *Composites Science and Technology*, 2018, vol. 166, pp. 169–175.
28. Kudryavtseva A.N., Tkachuk A.I., Grigorieva K.N., Gurevich Ya.M. The use of epoxy resin system VSE-30, processed by the infusion technology, for the manufacture of low and medium loaded structural polymer composite materials. *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-31-39.
29. Antyufeeva N.V., Aleksashin V.M., Stolyankov Yu.V. Polymer composite curing degree evaluation by thermal analysis test methods. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, № 3 (36), pp. 79–83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83.
30. Kondrashov S.V., Marakhovsky P.S., Mayorova I.A., Egorov A.A., Mansurova I.A., Yurkov G.Yu. Influence of the curing regime on the formation of the structure of epoxy composites in the presence of carbon nanotubes. *Perspektivnye materialy*, 2014, no. 6, pp. 56–63.
31. Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V. The prospects of using carbon nanotubes to impart functional properties to the surface of polymer materials (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-11-21.

32. Zagora A.G., Kondrashov S.V., Antyufeeva N.V., Pykhtin A.A. Research of influence of technological modes of production of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes on their heat resistance. *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 15, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-64-73.
33. Epoxy composition for the manufacture of products from PCM: pat. 2488612 Rus. Federation; filed 18.04.12; publ. 27.07.13.
34. Kondrashov S.V., Merkulova Yu.I., Marakhovsky P.S., Dyachkova T.P., Shashkeev K.A., Popkov O.V., Startsev O.V., Kurshev E.V., Yurkov G.Yu. Features of the degradation of the physical and mechanical properties of epoxy nanocomposites with carbon nanotubes under heat and moisture exposure. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2017, vol. 90, no. 5, pp. 657–665.
35. Deev I.S., Zhelezina G.F., Lonsky S.L., Kurshev E.V. Features of forming of the microstructure of the polymeric matrix in organoplasty on the basis of the multicomponent epoxy binding. *Trudy VIAM*, 2019, no. 5 (77), paper no. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-6-6.

Информация об авторах

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

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

Лонский Станислав Леонардович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Information about the authors

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

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

Stanislav L. Lonskii, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Статья поступила в редакцию 05.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.10.2022.
The article was submitted 05.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 17.10.2022.

Научная статья

УДК 678.747.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-77-86

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО В УГЛЕПЛАСТИКАХ НА ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

С.И. Мишкин¹, Л.С. Жакова¹, О.Н. Клименко¹, Е.А. Васильчук¹

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

Аннотация. Представлены результаты исследований основных механических свойств конструкционных углепластиков на основе углеродного среднемодульного жгутового и углеродного тканого наполнителей и эпоксидной высокодеформативной полимерной матрицы в зависимости от массового содержания в них связующего, которое определяли методом травления. Установлено, что механическая характеристика одного и того же углепластика может изменяться до 20 %. Показано, что для исследуемых композиций оптимальным является содержание связующего на уровне 33–34 % (по массе).

Ключевые слова: углепластик, травление, углеродный наполнитель, содержание связующего в углепластике, механические характеристики, терморезактивное связующее, термопласт, автоклавное формование

Для цитирования: Мишкин С.И., Жакова Л.С., Клименко О.Н., Васильчук Е.А. Исследование влияния содержания связующего в углепластиках на их механические свойства // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-77-86.

Scientific article

RESEARCH OF INFLUENCE OF THE CONTENTS RESIN IN CFRP ON THEIR MECHANICAL PROPERTIES

S.I. Mishkin¹, L.S. Zhakova¹, O.N. Klimenko¹, E.A. Vasilchuk¹

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

Abstract. Research results on definition of the main mechanical properties constructional CFRP based on the carbon medium-modulus carbon fillers and woven carbon fillers and epoxy polymeric matrix depending on the mass contents are provided to them resin which determined by etching method. It is established that the mechanical characteristic same CFRP can change to 20 %. It is shown that for investigated CFRP the optimum contents resin is 33–34 mass of %.

Keywords: CFRP, thermo-oxidative destruction, carbon filler, resin content in CFRP, mechanical properties, thermosetting resin, thermoplastic, autoclave formation

For citation: Mishkin S.I., Zhakova L.S., Klimenko O.N., Vasilchuk E.A. Research of influence of the contents resin in CFRP on their mechanical properties. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-77-86.

Введение

В настоящее время в мире наблюдается увеличение производства углеродных волокон благодаря широкому использованию углепластиков при изготовлении различных

деталей самолетов, авиационных двигателей, спортивного инвентаря, автомобилей и других изделий [1–3]. Применение углепластиков в специальных отраслях промышленности связано с их уникальными свойствами. В первую очередь это небольшая масса и высокие прочностные характеристики, что позволяет композитам конкурировать с традиционными металлами. Высокие значения модуля упругости способствуют тому, что углепластик становится незаменимым материалом для изготовления многих конструкций. Преимуществом углепластиков также является их стойкость к климатическим воздействиям, агрессивным средам, вибрационным нагрузкам и истиранию в различных температурных условиях (в Арктике, условиях тропического климата) [3–5].

Свойства углепластиков, в том числе их механические характеристики, зависят не только от качества исходного связующего и углеродного наполнителя, но и от технологии изготовления препрега на пропиточной машине. Следует отметить: для полной пропитки углеродных филаментов в жгуте необходимо, чтобы связующее имело требуемую вязкость, а пропиточная машина равномерно его распределяла по всей ширине препрега [6, 7]. Однако этого сложно добиться не только из-за несовершенства элементов конструкции пропиточных установок, но и ввиду изменчивости вязкости расплава связующего в течение процесса пропитки, а также из-за отклонения значений поверхностной плотности наполнителя (которое может достигать 5 %) от номинального значения [7, 8]. Все указанные факторы приводят к тому, что производители препрегов вынуждены указывать в технических условиях (ТУ) на продукцию, что содержание связующего в препреге может изменяться до ± 4 % (по массе). Например, показатель 34 ± 4 % (по массе) означает, что содержание связующего внутри одного рулона препрега в разных местах может быть различным и отличаться на 8 % (по массе). Разным может быть и нанос связующего в сравнении с наносом в другом рулоне в одной и той же партии, и это будет соответствовать ТУ на материал. Несмотря на то что в результате происходит усреднение значений показателя по содержанию связующего при наборе слоев препрега, наблюдаются существенные различия в массе заготовок для формования углепластиков.

Следует также отметить, что при формовании углепластиков из препрегов необходимо знать о поведении связующего при различных температурах, поскольку это влияет на технологию изготовления композитов. Режим формования углепластика оказывает влияние на количество связующего, которое в нем останется от его исходного содержания в препреге. Неправильно выбранное время подачи давления или температура формования могут способствовать удалению связующего из препрега или получению углепластика ненадлежащего качества по уровню пористости, значениям плотности и монослоя, что повлияет на механические свойства композита [8, 9].

Определение количества полимерной матрицы в углеродных полимерных композиционных материалах является сложной задачей, в отличие от стеклопластиков, содержание связующего в которых определяют выжиганием. В статье [10] показано, что определение соотношения волокнистого наполнителя и полимерной части данным методом для углепластиков невозможно ввиду разрушения углеродного волокна под действием кислорода или из-за образования в среде инертного газа коксового остатка, который не позволяет сделать расчет. Самый простой метод определения количества связующего в углепластике – расчетный, но его точность дает возможность получать лишь приблизительные значения показателя.

Травление в сильных окислителях является наиболее достоверным и широко применяемым методом определения содержания связующего в углепластике. Под действием серной кислоты и перекиси водорода полимерная матрица подвергается химическому разложению без повреждения углеродного наполнителя [9]. Полученные

результаты травления позволяют путем расчета получить значение объемной доли пор в отформованном углепластике, что является показателем его качества. Для автоклавного формования данный показатель не должен превышать 1 % [8].

Основные механические свойства разрабатываемого углепластика можно задавать на стадии выбора углеродного наполнителя. Например, предел прочности и модуль упругости при растяжении данного композита в первую очередь зависят от механических характеристик применяемого углеродного наполнителя [8]. Принято считать, что оптимальным является соотношение системы «связующее/наполнитель» как 40/60 % (объемн.) [6]. Следует учитывать значения плотности углеродного волокна и связующего для расчета их массового соотношения. Для расчета теоретической прочности и модуля упругости углепластика используют «правило смеси», при котором пренебрегают вкладом связующего в прочность композита и учитывают только их соотношение в объеме [6].

Предел прочности при сжатии является комплексной характеристикой, значение которой в большей степени зависит от свойств углеродного наполнителя, однако и роль связующего при этом существенная. Влияние оказывают взаимодействие на границе фаз «волокно–связующее», содержание связующего в углепластике, наличие дефектов и др. [6, 11].

Предел прочности при межслойном сдвиге в основном зависит от взаимодействия на границе фаз «волокно–связующее». Важно сродство аппрета углеродного волокна и полимерной матрицы при их оптимальном соотношении в углепластике [6, 12].

Цель данной работы – изучение зависимости основных механических свойств конструкционных углепластиков на основе жгутового и тканого наполнителей от содержания высокодеформативного расплавленного связующего в композитах, полученного методом травления, с определением их оптимального соотношения.

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

Материалы и методы

Аппаратура

Пропитку углеродного наполнителя производили на пропиточной машине с наносом связующего с двух его сторон.

Углепластики формовали автоклавным методом по ранее отработанному режиму. Метод автоклавного формования имеет широкое распространение при производстве ответственных деталей, в том числе в авиационной промышленности. При формовании по периметру углепластиковой заготовки устанавливали герметизирующий жгут для исключения вытекания связующего по бокам.

Объекты исследования

В работе в качестве объектов изучения использовали препреги углепластика:

- на основе среднемодульного углеродного жгутового наполнителя марки SYT55(S)-12K, свойства которого аналогичны свойствам волокна типа T-800, и эпоксидного связующего, в составе которого >25 % (по массе) термопласта;

- на основе углеродной равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 (тип плетения – саржа), произведенной из высокопрочного волокна марки SYT45(S)-3K, свойства которого аналогичны свойствам волокна типа T-300, и эпоксидного связующего, в составе которого >25 % (по массе) термопласта. Поверхностная плотность ткани составляет 200 ± 10 г/м².

Методы исследования

Для определения количества наполнителя и полимерного связующего в составе углепластика использовали метод травления согласно ГОСТ Р 56682–2015 [12]. Масса образцов составляла от $0,9 \pm 0,1$ г.

Предел прочности и модуль упругости при растяжении определяли согласно ASTM D 3039 [13] при температуре 23 ± 3 °C и скорости приложения нагрузки 1 мм/мин. Толщина плит из однонаправленного жгутового углепластика составляла $1,0 \pm 0,2$ мм, а из углепластика на основе тканого наполнителя $2,6 \pm 0,2$ мм. В обоих случаях применяли укладку [0].

Предел прочности при сжатии определяли согласно ASTM D 6641 [14] при температуре 23 ± 3 °C и скорости приложения нагрузки 1 мм/мин. Толщина плит из жгутового углепластика составляла $2,3 \pm 0,2$ мм, использовали симметричную укладку [0/90]. Толщина плит из углепластика на основе тканого наполнителя составляла $2,6 \pm 0,2$ мм, использовали симметричную укладку [0].

Предел прочности при межслойном сдвиге определяли согласно ASTM D 2344 [15] при температуре 23 ± 3 °C и скорости приложения нагрузки 1 мм/мин. Толщина плит из однонаправленного жгутового углепластика составляла $2,5 \pm 0,2$ мм, а из углепластика на основе тканого наполнителя $2,6 \pm 0,2$ мм. В обоих случаях применяли укладку [0].

Результаты и обсуждение

Согласно методикам, представленным в стандартах ASTM, по определению механических характеристик углепластиков, из отформованных плит вырезали по 6 образцов для каждого испытания. Содержание связующего в углепластике определяли методом травления образцов, вырезанных из тех же плит композита, что и образцы для испытания. На рис. 1 приведены графики изменения предела прочности при растяжении каждого образца (синие точки показывают индивидуальные значения образца, красная кривая соединяет средние арифметические значения) для жгутового и тканого углепластиков.

На рис. 1, а показано, как предел прочности при растяжении образцов из жгутового углепластика изменяется при содержании связующего в диапазоне от 31 до 35,8 % (по массе). Значение данного параметра находится приблизительно на одном уровне с диапазоном значений в статистической погрешности. При формировании углепластика использование препрега с наносом $>36,5$ % (по массе) приводит к снижению значений предела прочности при растяжении на 15 %. Данную зависимость можно объяснить «правилом смеси». Поскольку в углепластике основные показатели прочности зависят от характеристик углеродного наполнителя, то прочностью полимерной матрицы можно пренебречь ввиду ее малых значений по сравнению с углеродным волокном. При увеличении содержания связующего в углепластике количество углеродного волокна уменьшается, что приводит к снижению прочности при одинаковых условиях формирования углепластика.

На рис. 1, б показано, что предел прочности при растяжении образцов из углепластика на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 с содержанием связующего в диапазоне от 32 до 37 % (по массе) практически линейно снижается. Это можно объяснить постепенным уменьшением содержания наполнителя в композите. Разница в значении предела прочности при растяжении в углепластике при формировании из препрега с наносом 32 и 37 % (по массе) может составлять >20 %, что необходимо учитывать при выходном контроле препрегов и при утверждении показателей в ТУ на материал.

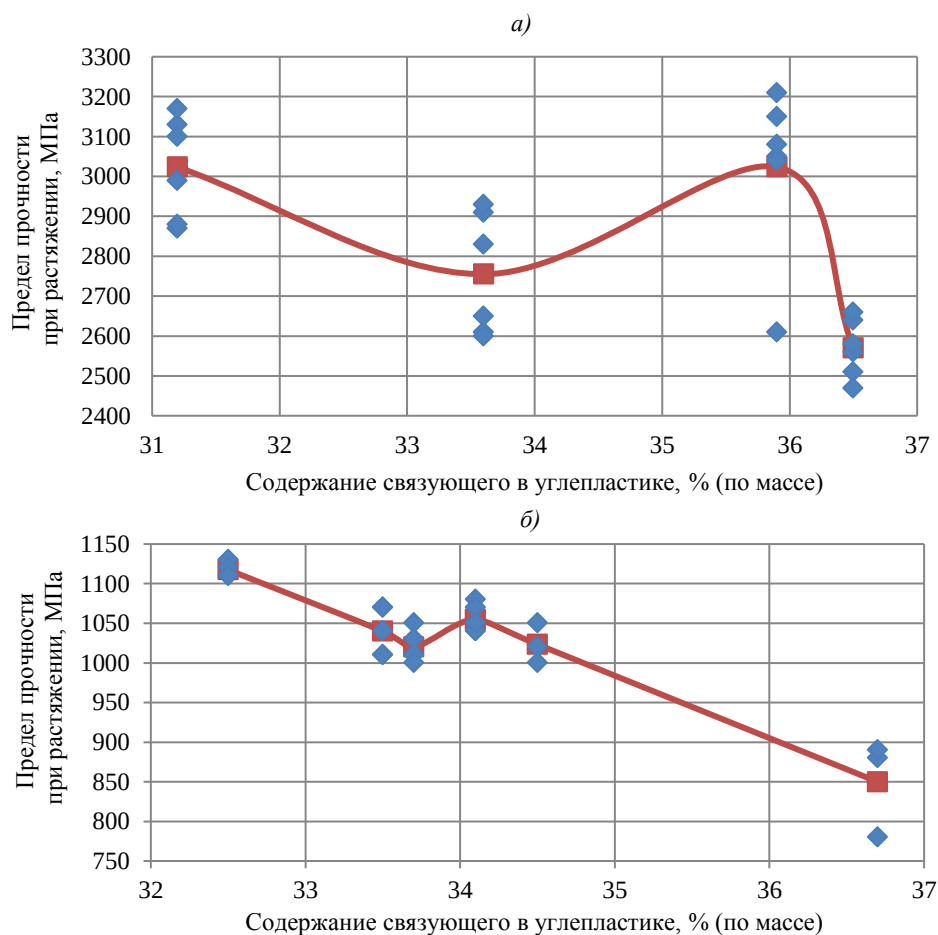


Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении образцов из углепластика на основе жгутового наполнителя марки SYT55(S)-12K (а) и равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 (б) от содержания связующего в композите

Таким образом, для однонаправленного жгутового материала характерно более резкое снижение значений предела прочности при растяжении при превышении некоего критического значения содержания связующего, а для углепластика на основе тканого наполнителя наблюдается постепенное уменьшение значений данного показателя.

Аналогичную зависимость от содержания связующего можно наблюдать у углепластиков и для такой характеристики, как модуль упругости при растяжении. На рис. 2, а показано, что модуль упругости при растяжении образцов из углепластика на основе углеродного среднемодульного волокна марки SYT55(S)-12K при содержании связующего в диапазоне от 31,0 до 35,8 % (по массе) находится приблизительно на одном уровне. При дальнейшем увеличении количества связующего в композите происходит снижение данного показателя на 15 %. Эту зависимость также можно объяснить «правилом смеси», поскольку значение модуля упругости исходного углеродного волокна на порядок больше, чем у полимерной матрицы.

На рис. 2, б показано, что модуль упругости при растяжении образцов из углепластика на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 демонстрирует постепенное снижение значений с увеличением содержания связующего в композите. Небольшие скачки значений модуля упругости находятся в допустимом диапазоне погрешности измерений, однако все же общее уменьшение показателей данного параметра может составить до 10 %.

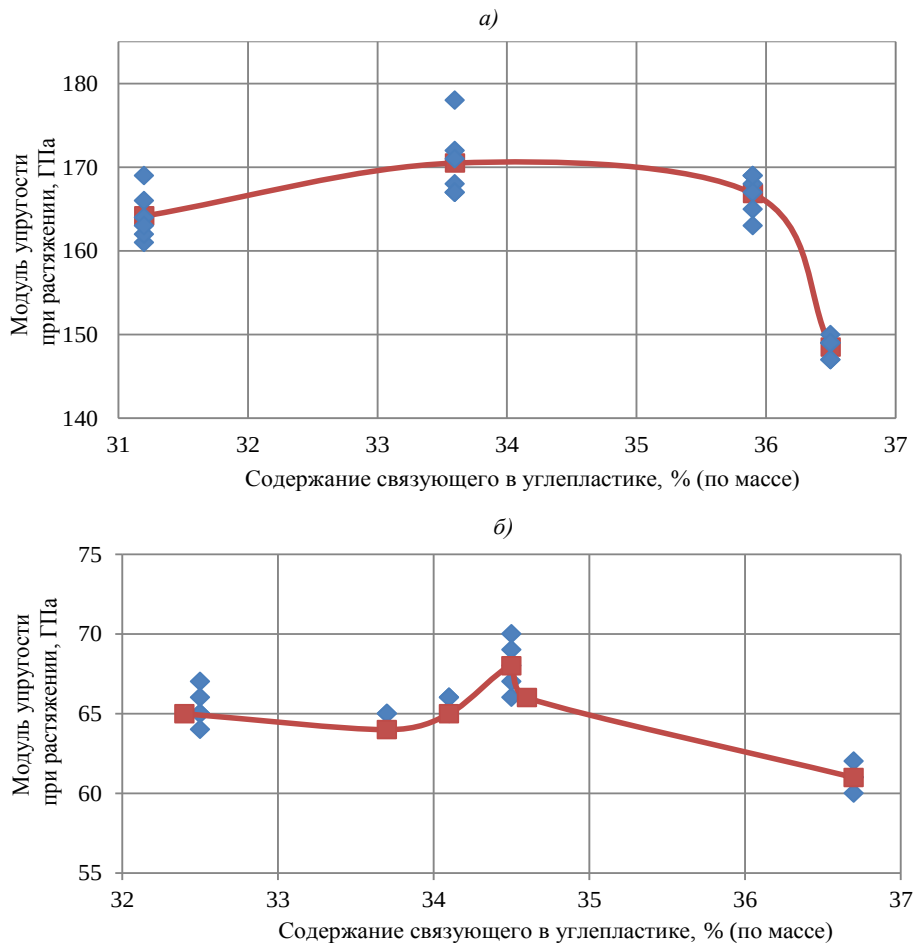


Рис. 2. Зависимость модуля упругости при растяжении образцов из углепластика на основе жгутового наполнителя марки SYT55(S)-12K (а) и равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 (б) от содержания связующего в композите

Прочность при растяжении является свойством, характерным больше для волокна, чем для полимерной матрицы. Зная исходные показатели волокна, можно рассчитать значения предела прочности и модуля упругости для готового углепластика. Недостижение расчетных значений может указывать на проблемы с производством препрега и формованием композиционного материала.

Комплексной механической характеристикой углепластика является предел прочности при сжатии. Данный параметр характеризует работу и полимерного связующего, и наполнителя. Здесь важно найти оптимальное содержание связующего в углепластике. При недостаточном его количестве образуются недопропитанные зоны углеродного волокна без создания более прочного, чем сама полимерная матрица, межфазного слоя между волокнами. В данных областях углепластика происходит потеря устойчивости волокна и, следовательно, уменьшение значений предела прочности при сжатии. При повышенном содержании связующего в препреге возрастает расстояние между углеродными волокнами, образуется менее прочная область из полимерной матрицы. При сжатии происходят разрушение данных областей и потеря устойчивости углеродного волокна, что также приводит к снижению значений данного параметра.

На рис. 3 представлена похожая зависимость предела прочности при сжатии от содержания связующего как для однонаправленного жгутового материала, так и для углепластика на основе тканого наполнителя. Для обоих углепластиков при содержании

связующего 33–34 % (по массе) наблюдаем максимальные значения данной характеристики, которые уменьшаются (до 10 %) с увеличением количества полимерной матрицы в материале, что подтверждает теоретический механизм разрушения углепластика, приведенный ранее.

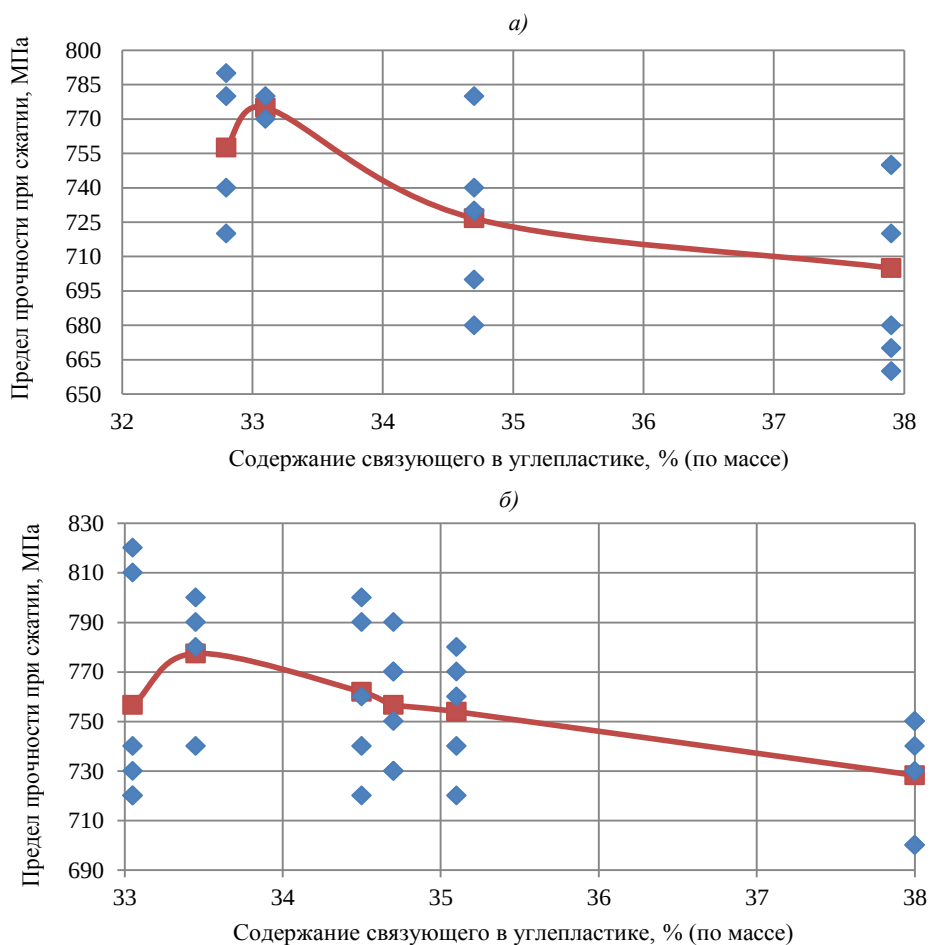


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии образцов из углепластика на основе жгутового наполнителя марки SYT55(S)-12K (а) и равнопрочной ткани марки BTkY-2.200 (б) от содержания связующего в композите

Еще одной характеристикой углепластика, зависимой от свойств матрицы, является предел прочности при межслойном сдвиге. Важно также найти оптимальное содержание связующего в композите. Участки углепластика, которые не пропитаны связующим, не будут образовывать межфазное взаимодействие «углеродное волокно–полимерное связующее», что приведет к уменьшению показателя межслойной прочности. Однако избыток связующего способствует увеличению расстояния между слоями препрегов и уменьшению межфазного взаимодействия.

На рис. 4 показана зависимость предела прочности при межслойном сдвиге от содержания связующего как для однонаправленного жгутового материала, так и для углепластика на основе тканого наполнителя, графики которой схожи с графиками по пределу прочности при сжатии. Для обоих углепластиков при содержании связующего 33–34 % (по массе) наблюдаются максимальные значения данной характеристики, а дальнейшее увеличение доли связующего в углепластике приводит к снижению значений данного параметра (до 5–7 %).

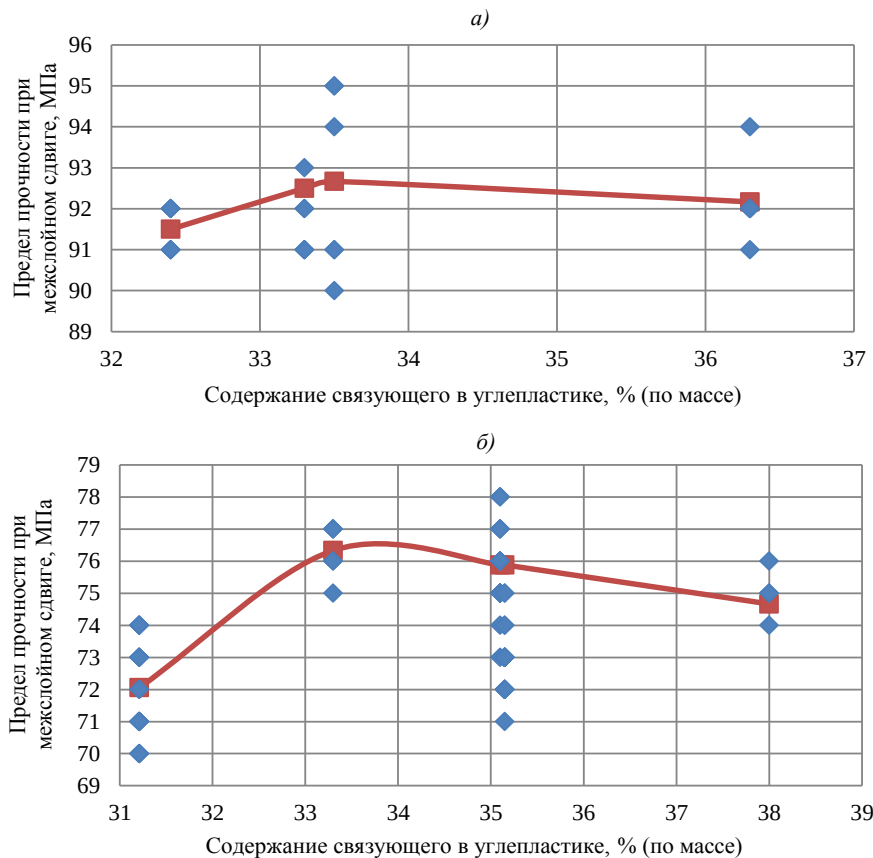


Рис. 4. Зависимость предела прочности при межслойном сдвиге образцов из углепластика на основе жгутового наполнителя марки SYT55(S)-12K (а) и равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 (б) от содержания связующего в композите

Заключения

При производстве препрегов углепластиков допускается нанос связующего с отклонением до ± 4 % (по массе). Однако необходимо учитывать, что механические характеристики одного и того же углепластика могут изменяться в зависимости от содержания связующего в нем и соотношения компонентов в материале. Кроме того, важно контролировать содержание связующего не только в препреге, но и в углепластике, так как в зависимости от технологии формования может наблюдаться вытекание связующего, что изменит соотношение компонентов.

Исследования показали, что углепластик на основе углеродного среднемодульного волокна и углепластик на основе тканого наполнителя имеют схожие зависимости механических характеристик от содержания связующего. Значения предела прочности и модуля упругости при растяжении обоих углепластиков уменьшаются до 20 % при увеличении содержания связующего до >37 % (по массе).

Пределы прочности при сжатии и межслойном сдвиге имеют характерные максимальные значения свойств при содержании связующего 33–34 % (по массе) и показывают уменьшение данных механических показателей при недостатке связующего или его избытке (до 10 и 7 % соответственно).

Таким образом, проведенные исследования показали, что для достижения максимальных механических свойств рассмотренных в статье углепластиков требуется, чтобы содержание связующего в них составляло 33–34 % (по массе). Кроме того, при пропитке препрегов следует стремиться к нанесу связующего с меньшим отклонением по содержанию.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. № 5–6. С. 40–44.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
5. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие в 2 ч. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2013. Ч. 1. 118 с.
7. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.12.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
8. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
9. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
10. Мишкин С.И., Малаховский С.С., Гуняева А.Г., Гуляев И.Н. Особенности определения содержания связующего в углепластиках на основе различных видов углеродных наполнителей методом выжигания // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-59-66.
11. ГОСТ Р 56682–2015. Композиты полимерные и металлические. Методы определения объема матрицы, армирующего наполнителя и пустот. М.: Стандартиформ, 2016. 26 с.
12. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
13. ASTM D 3039 M-00. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. ASTM International, 2000. P. 1–13.
14. ASTM D 6641M-14. Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture. ASTM International, 2014. P. 1–9.
15. ASTM D 2344 M-16. Standard Test Method for Short Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. ASTM International, 2016. P. 1–8.

References

1. Kablov E.N. Marketing of materials science, aircraft building and industry: present and future. *Direktor po marketingu i sbytu*, 2017, no. 5–6, pp. 40–44.
2. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tehnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.

4. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
5. Grashchenkov D.V. Strategy of development of non-metallic materials, metal composite materials and heat-shielding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Bondaletova L.I., Bondaletov V.G. *Polymer composite materials*: textbook at 2 parts. Tomsk: Tomsk Publ. House Polytech. Univ., 2013, part 1, 118 p.
7. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 12, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
8. Gunyaeva A.G., Sidorina A.I., Kurnosov A.O., Klimenko O.N. Polymeric composite materials of new generation on the basis of binder VSE-1212 and the filling agents alternative to ones of Porcher Ind. and Toho Tenax. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3 (52), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
9. Kondrashov S.V., Shashkeev K.A., Petrova G.N., Mekalina I.V. Constructional polymer composites with functional properties. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
10. Mishkin S.I., Malakhovskiy S.S., Gunyaeva A.G., Gulyaev I.N. Features of definition the resin content in carbon fiber reinforced plastics based on various types of carbon fillers by thermo-oxidative destruction method. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 29, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-59-66.
11. State Standard R 56682–2015. *Polymer and metal composites. Methods for determining the volume of the matrix, reinforcing filler and voids*. Moscow: Standartinform, 2016, 26 p.
12. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
13. ASTM D 3039 M-00. *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*. ASTM International, 2000, pp. 1–13.
14. ASTM D 6641M-14. *Standard Test Method for Compressive Properties of Polymer Matrix Composite Materials Using a Combined Loading Compression (CLC) Test Fixture*. ASTM International, 2014, pp. 1–9.
15. ASTM D 2344 M-16. *Standard Test Method for Short Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates*. ASTM International, 2016, pp. 1–8.

Информация об авторах

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

Жакова Людмила Сергеевна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Васильчук Екатерина Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

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

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

Ekaterina A. Vasilchuk, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 18.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 24.08.2022.

The article was submitted 18.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 24.08.2022.

Научная статья

УДК 678.067.5

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-87-100

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА

В.И. Постнов¹, О.Ю. Мантусова¹, М.В. Постнова¹, А.А. Баранников¹

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

Аннотация. Статья посвящена исследованию влияния термоциклических воздействий и максимальной температуры эксплуатации на свойства полимерных композиционных материалов на основе стеклоткани и эпоксидного связующего. Установлено, что циклы «нагрев–охлаждение» для стеклопластиков с различным содержанием полимерной матрицы и вариантами армирования вызывают некоторое снижение прочностных и упругих динамических характеристик, но это не сказывается отрицательно на работе защитных экранов или мотогондол для газотурбинных двигателей из стеклопластиков.

Ключевые слова: стеклопластик, термоциклическое воздействие, схема армирования, прочность при изгибе, предел прочности при сдвиге

Для цитирования: Постнов В.И., Мантусова О.Ю., Постнова М.В., Баранников А.А. Влияние термоциклических воздействий на свойства стеклопластика // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-87-100.

Scientific article

INFLUENCE OF THERMOCYCLIC EFFECTS ON THE PROPERTIES OF FIBERGLASS

V.I. Postnov¹, O.Yu. Mantusova¹, M.V. Postnova¹, A.A. Barannikov¹

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

Abstract. The article is devoted to the study of the influence of thermocyclic effects and operating temperature on the properties of polymer composite materials based on the fiberglass and epoxy binder. It is established that the «heating–cooling» cycles for fiberglass with different polymer matrix content and reinforcement options cause some decreases in strength and elastic dynamic characteristics, but this does not adversely affect the operation of protective screens or engine nacelles for gas turbine engines made of fiberglass.

Keywords: fiberglass, thermal cycling, reinforcement scheme, bending strength, shear strength

For citation: Postnov V.I., Mantusova O.Yu., Postnova M.V., Barannikov A.A. Influence of thermocyclic effects on the properties of fiberglass. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-87-100.

Введение

В современном двигателестроении увеличивается массовая доля применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), в том числе разработанных специалистами НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [1–3], что позволяет значительно снизить массу изделия, обеспечивая при этом высокий уровень эксплуатационных свойств.

В процессе эксплуатации все узлы и детали газотурбинного двигателя (ГТД) подвержены действию температурных полей и термоциклических воздействий, которые приводят к разупрочнению материалов [4]. В связи с этим применение ПКМ в деталях ГТД, которые в большей степени подвержены воздействию циклических температур, чем металлы, вызывает у конструкторов обоснованные опасения, которые могут быть устранены только положительными результатами экспериментов.

Использование ПКМ в защитных экранах и других элементах ГТД требует также подтверждения, что термоциклические воздействия и температура эксплуатации не вызовут уменьшения характеристик сопротивления пробивающему воздействию (СПВ), чем и обосновывается необходимость проведения экспериментальных исследований, представленных в данной статье. В научно-технической литературе встречаются сведения о влиянии технологических параметров и термоциклических воздействий на прочностные свойства модифицированных углепластиков [5]. В работах [6–10] опубликованы результаты исследования влияния механических нагрузок и климатических факторов на свойства конструкционных ПКМ из стеклопластиков. В данной статье описаны результаты экспериментальных исследований по определению влияния термоциклических воздействий на статические, динамические и прочностные свойства группы стеклопластиков.

Материалы и методы

Для исследования влияния термоциклических воздействий на статические прочностные свойства ПКМ разработаны и изготовлены стеклопластики типа ВПС на основе стеклоткани Т-10-80 и связующего ЭДТ-10, отличающиеся по содержанию связующего (по массе) и вариантам армирования, входящие в экспериментальную группу. При проведении экспериментов использована установка УИТ-2. Характеристики стеклопластиков приведены в таблице.

Характеристики стеклопластиков

Условное обозначение стеклопластика	Содержание полимерного связующего, % (по массе)	Схема армирования	Плотность d , г/см ³
КС-1	20	0°	2,03
КС-2	20	0°, 90° (1:1)	2,0
КС-3	20	0°, ±45°, 90° (1:1)	1,99
КС-4	25	0°	1,91
КС-5	25	0°, 90° (1:1)	1,89
КС-6	25	0°, ±45°, 90° (1:1)	1,89
КС-7	30	0°	1,8
КС-8	30	0°, 90° (1:1)	1,82
КС-9	30	0°, ±45°, 90° (1:1)	1,79

Параметры циклов выбраны исходя из условий эксплуатации конструктивных элементов ГТД из ПКМ, расположенных над лопатками вентилятора, и составляли: $(150 \pm 5) \pm (30 \pm 5)^\circ\text{C}$, максимальное число циклов 200 и скорости нагрева и охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Термоциклическое воздействие на образцы из ПКМ проводили следующим образом. В то время как образцы, помещенные в один из двух контейнеров установки УИТ-2, подвергали нагреву в термокамере, во втором контейнере другие образцы охлаждали струей воздуха. Нагрев и охлаждение образцов контролировали с помощью термопар, помещенных в образцы-свидетели, находящиеся в группе образцов. После нагрева до максимальной температуры производилось автоматическое переключение

контактов в электрической схеме, и контейнер с нагретыми образцами с помощью реверсивного двигателя перемещался в зону охлаждения, а контейнер с охлажденными образцами – в термокамеру. В дальнейшем процесс «нагрев–охлаждение» повторяли заданное число раз (рис. 1).

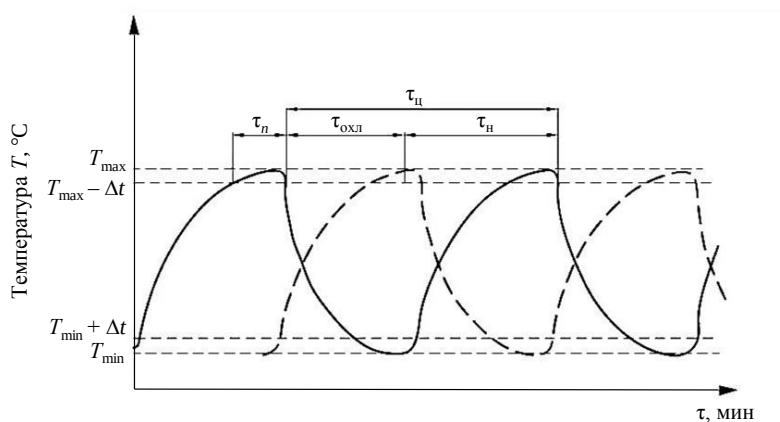


Рис. 1. Термоциклы воздействия (в виде зависимости температуры T от времени τ): $\tau_{\text{охл}}$ – время охлаждения образцов; τ_n – время нагрева образцов; $\tau_{\text{ц}}$ – время цикла «нагрев–охлаждение»; τ_n – время нахождения образцов в интервале температур от 150 до 155 °C

Пунктирной и сплошной линиями обозначены циклы «нагрев–охлаждение» образцов в первом и втором контейнерах. Продолжительность цикла составляла 30 мин. Режим термоциклического воздействия подбирали таким образом, чтобы время нагрева и охлаждения образцов было одинаковым. Это осуществляли с помощью регулирования количества тепла, поступающего в термокамеру. Количество циклов контролировали с помощью записей, сделанных самописцем на диаграмме прибора. Для исследования степени влияния термоциклического воздействия на прочностные свойства, для ПКМ задавали число циклов, равным 50, 100 и 200, после чего образцы подвергали испытаниям. Перед проведением статических и динамических испытаний образцы контролировали по внешнему виду, массе, плотности и степени полимеризации. На рис. 2 приведены графические зависимости изменения массы, плотности и степени полимеризации от числа термоциклов, воздействующих на композиционные материалы (образцы КС-1–КС-9 – см. таблицу). Из приведенных зависимостей видно, что в процессе термоциклического воздействия в образцах ПКМ происходят определенные химические превращения, такие как дополимеризация связующего (рис. 2, в), частичная деструкция полимерного связующего, за счет которой в основном происходит изменение массы и плотности (рис. 2, а, б).

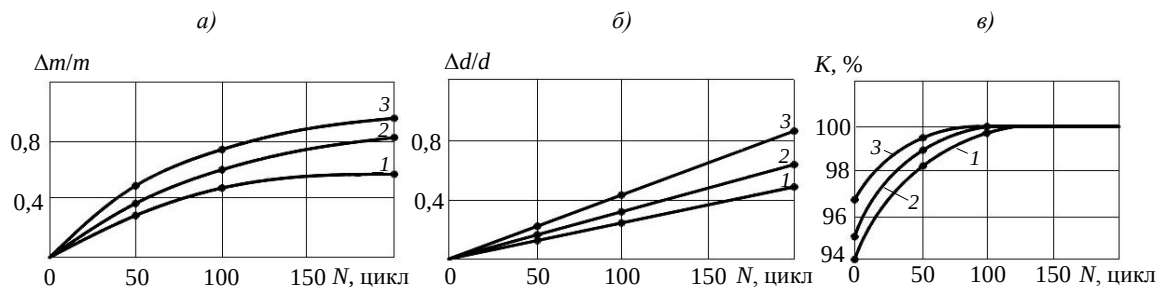


Рис. 2. Зависимости относительного изменения массы (а) и плотности (б) полимерного композиционного материала (ПКМ), а также степени полимеризации связующего в ПКМ (в) от числа циклов (N), где 1 – КС-3; 2 – КС-6; 3 – КС-9 (см. таблицу)

Результаты и обсуждение

Таким образом, можно сделать вывод, что ПКМ после термоциклических воздействий приобрели новые качества по сравнению со своим первоначальным состоянием, поэтому для их отличия в обозначение композиционных материалов введена дополнительно буква после номера варианта с цифровым обозначением количества циклов.

Приведенные обозначения материалов расшифровываются, например для КС-6-Т100, так: 6 вариант, подвергшийся термоциклическим воздействиям (Т) в количестве 100 циклов.

Рассмотрим влияние термоциклических воздействий на статические характеристики прочности стеклопластиков при растяжении и сжатии.

Термоциклические воздействия могут вызывать изменение физико-механических свойств как однородных, так и гетерогенных материалов [11]. В особенности термоциклическое воздействие оказывает негативное влияние на ПКМ, о чем свидетельствуют, в частности, результаты ранее приведенных экспериментов.

Для проведения испытаний при растяжении из плит готового стеклопластика размерами 400×400×3, 400×400×6, 400×400×10 и 400×400×20 мм вырезали в соответствии с ГОСТ 11262–2017 образцы с помощью алмазного круга. Образцы для испытаний при сжатии вырезали из плит в соответствии с ГОСТ 4651–2014. Образцы вырезали во взаимно перпендикулярных в плоскости плит направлениях – согласно схеме, приведенной на рис. 3.

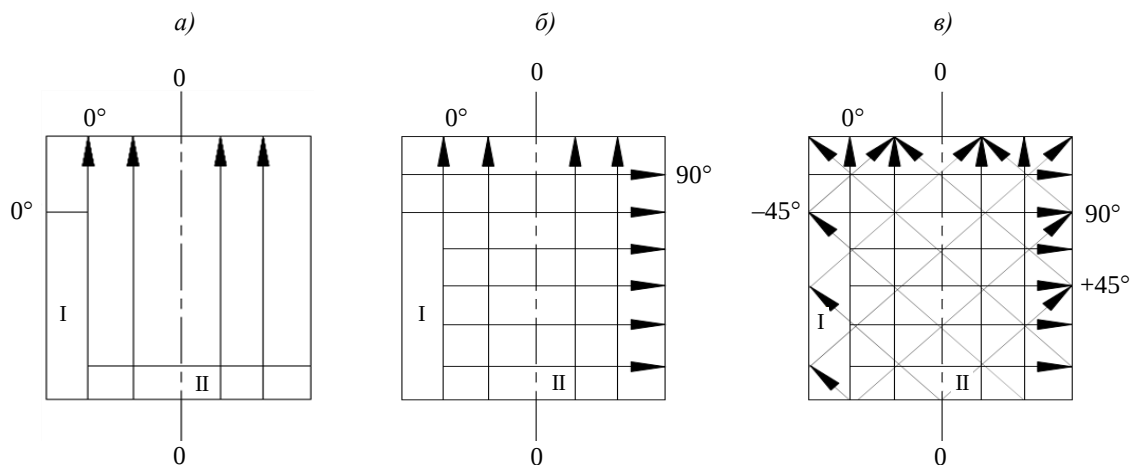


Рис. 3. Схема вырезания образцов, предназначенных для статических и динамических прочностных испытаний из плит стеклопластика с однонаправленным армированием $[0^\circ]$ (а); с перекрестным армированием $[0^\circ, 90^\circ]$ при соотношении слоев 1:1 (б) и с квазиизотропным армированием $[0^\circ, \pm 45^\circ, 90^\circ]$ при соотношении слоев 1:1:1:1 (в)

Испытание образцов при растяжении проводили на разрывной машине при скорости движения захватов $0,016 \cdot 10^{-3}$ м/с. Минимальное количество K образцов, обеспечивающее достоверное определение прочностных и деформационных характеристик каждой группы стеклопластиков, заданной относительной ошибкой $\xi = 0,05$, определяли по формуле

$$K \geq t(\Phi N - 1) \frac{v^2}{\xi^2},$$

из которой для распределения Стьюдента $t = 2,78$ при коэффициенте вариации $v = 10\text{--}15\%$ значение K получилось равным 5 ($K \geq 5$).

Увеличение процентного содержания полимерного связующего в стеклопластиках (для всех рассматриваемых материалов) вызывает (рис. 4) уменьшение предела прочности при растяжении в направлениях I и II. Причем эти зависимости монотонно убывают с увеличением содержания связующего (в исследованном диапазоне) как для материалов с явно выраженной анизотропией (кривые 1 и 2 на рис. 4), так и для квазиизотропных материалов (кривая 3).

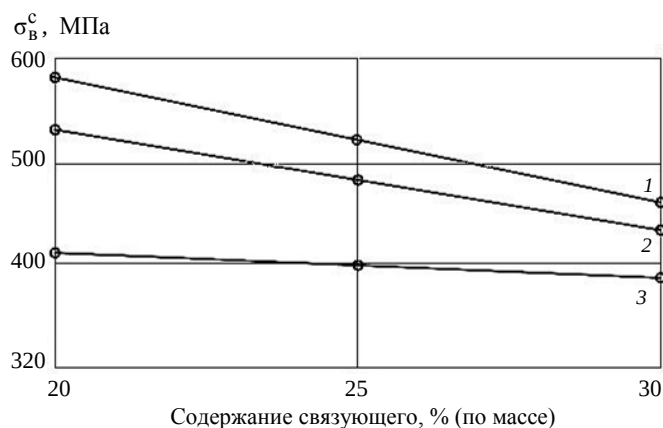


Рис. 4. Зависимость предела прочности при статическом растяжении σ_v^c от содержания полимерного связующего для группы стеклопластиков КС-1–КС-9 (см. таблицу) в направлениях I и II (см. рис. 3): 1 – для однонаправленных стеклопластиков КС-1, КС-4 и КС-7; 2 – для перекрестно армированных стеклопластиков КС-2, КС-5 и КС-8; 3 – для квазиизотропных стеклопластиков КС-3, КС-6 и КС-9

Из полученных графических зависимостей установлено, что наибольшая зависимость параметра σ_v^c от направления вырезки образцов наблюдается у однонаправленных стеклопластиков, а наименьшая – у квазиизотропных.

Термоциклическое воздействие по методике, изложенной ранее, привело к некоторому изменению плотности структуры изучаемых материалов и фактическому «появлению» новых материалов. Анализируя результаты испытаний этих материалов (рис. 5), можно сделать вывод, что изменение значений статических пределов прочности при растяжении (в обоих направлениях I и II) невелико и составляет для всех стеклопластиков не более 7–10 % от исходного значения в направлении I и 4–7 % – в направлении II.

Некоторые изменения, отмеченные в значениях прочности при растяжении, можно объяснить частично разупрочнением полимерной матрицы [12], а частично нарушением адгезионной связи между полимерной матрицей и армирующим волокном.

Результаты испытаний образцов стеклопластиков КС-1–КС-9 (см. таблицу) при сжатии (образцы для испытаний вырезали из плит размером 400×400×10 мм только в направлении I) приведены на рис. 6.

Результаты испытаний при сжатии термоциклированных образцов, приведенные на рис. 7, показывают, что изменение значений $\sigma_{сж}$ от количества термоциклических воздействий происходит в сторону уменьшения, однако оно незначительно для всех рассмотренных материалов.

Основными видами разрушения являются разрушения типа сколов, расслоений и потери устойчивости армирующих волокон. Анализ отличий в видах разрушений стеклопластиков при различных уровнях термоциклических воздействий не составлял предмета данного исследования.

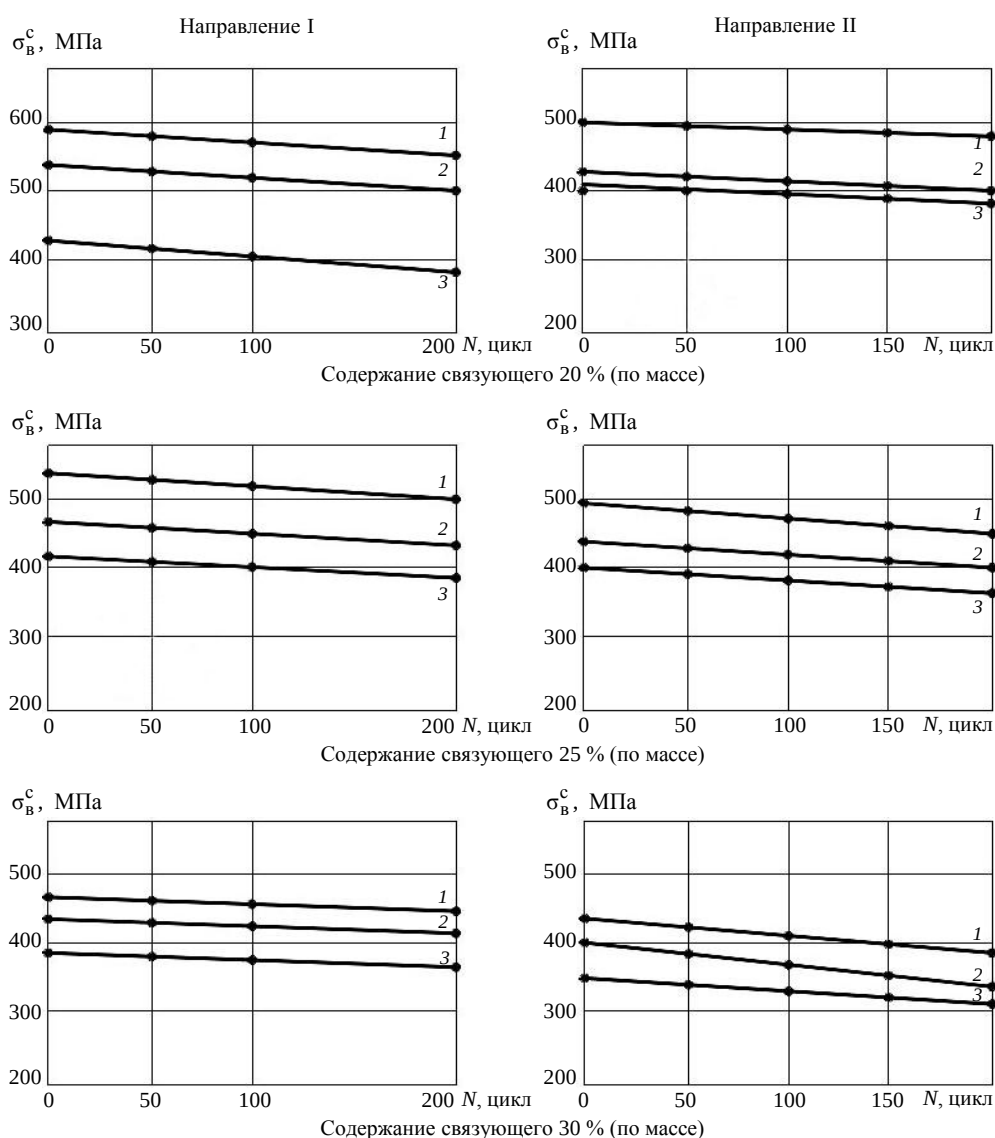


Рис. 5. Изменение значений предела прочности при статическом растяжении в зависимости от количества циклов N при термоциклическом воздействии для стеклопластиков с различным содержанием связующего для направлений I и II (см. рис. 3): 1 – для однонаправленных стеклопластиков КС-1, КС-4 и КС-7; 2 – для перекрестно армированных стеклопластиков КС-2, КС-5 и КС-8; 3 – для квазизотропных стеклопластиков КС-3, КС-6 и КС-9

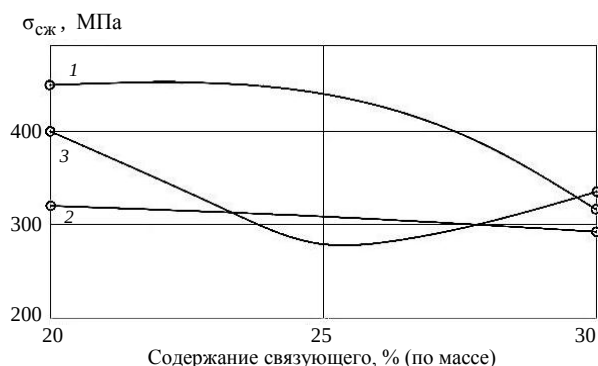


Рис. 6. Диаграммы изменения предела прочности при сжатии для стеклопластиков с различными вариантами армирования (1 – однонаправленные; 2 – перекрестно армированные; 3 – квазизотропные) в зависимости от содержания в них полимерного связующего

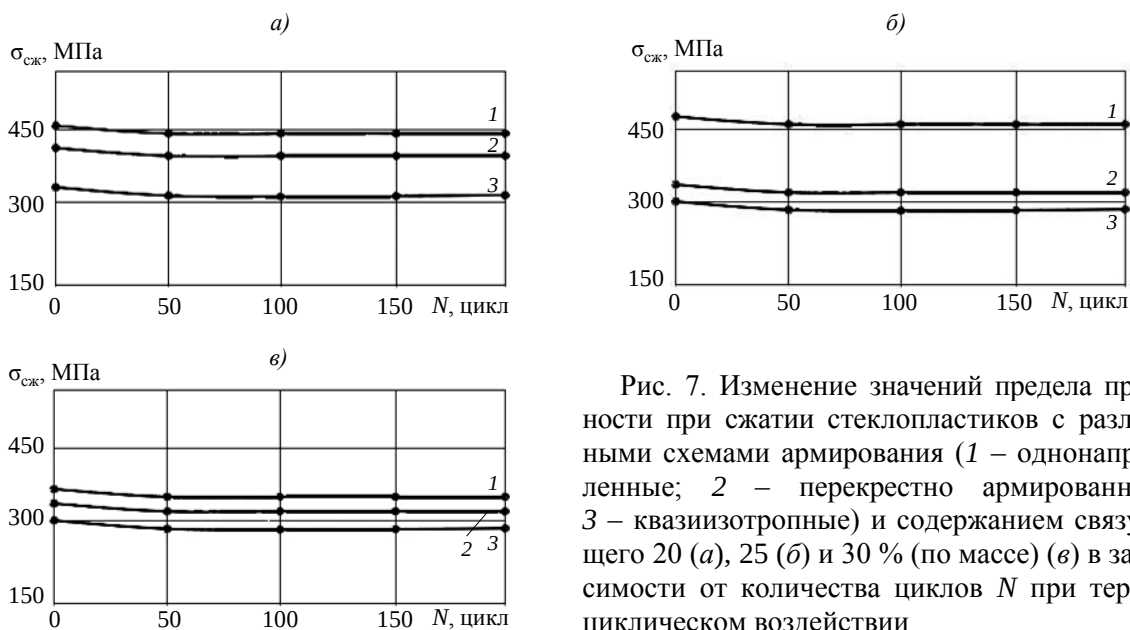


Рис. 7. Изменение значений предела прочности при сжатии стеклопластиков с различными схемами армирования (1 – однонаправленные; 2 – перекрестно армированные; 3 – квазиизотропные) и содержанием связующего 20 (а), 25 (б) и 30 % (по массе) (в) в зависимости от количества циклов N при термоциклическом воздействии

На основании приведенных результатов исследований можно сделать вывод о незначительном влиянии термоциклического воздействия на прочностные характеристики стеклопластиков.

Исследование прочности стеклопластиков при изгибе и сдвиге проводили на образцах, вырезанных только в направлении I (см. рис. 3) в соответствии с ГОСТ 4648–2014 и ГОСТ 14759–69.

Из данных рис. 8. видно, что предел прочности при изгибе ($\sigma_{изг}$) у нетермоциклированных стеклопластиков зависит от схемы армирования и содержания связующего, при этом он заметно уменьшается. Наибольший порядок снижения значений $\sigma_{изг}$ наблюдается у однонаправленных стеклопластиков. Термоциклические воздействия на образцы из стеклопластиков КС-1–КС-9 вызывают (рис. 9) резкое снижение значений $\sigma_{изг}$ уже после первых термоциклов. При дальнейшем наращивании количества циклов снижение прочности несколько уменьшается. Последовательность расположения зависимостей $\sigma_{изг}(N)$ друг над другом для данных материалов сохраняется независимо от содержания полимерного связующего в ПКМ.



Рис. 8. Диаграмма изменения значений предела прочности при изгибе в зависимости от содержания полимерного связующего в нетермоциклированных стеклопластиках: 1 – однонаправленных; 2 – перекрестно армированных; 3 – квазиизотропных

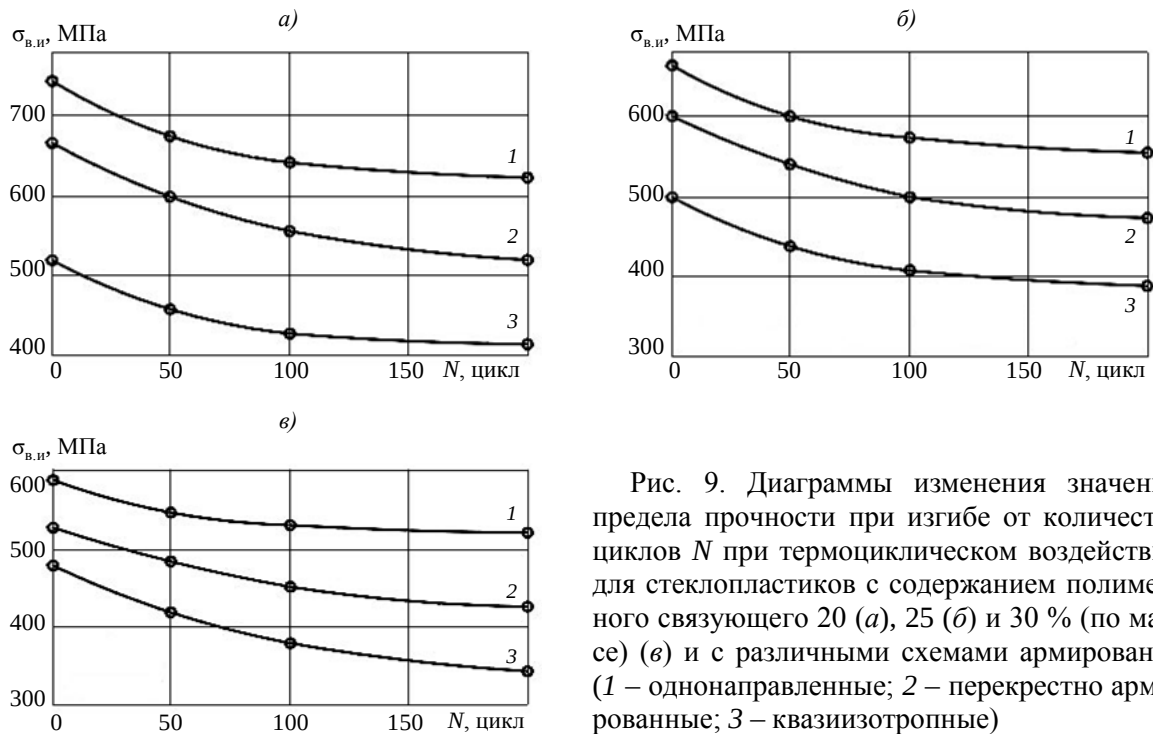


Рис. 9. Диаграммы изменения значений предела прочности при изгибе от количества циклов N при термоциклическом воздействии для стеклопластиков с содержанием полимерного связующего 20 (а), 25 (б) и 30 % (по массе) (в) и с различными схемами армирования (1 – однонаправленные; 2 – перекрестно армированные; 3 – квазиизотропные)

Исследовано влияние вариантов армирования, процентного содержания полимерного связующего у тех же стеклопластиков на предел прочности при сдвиге ($\tau_{сдв}$) на образцах, вырезанных в направлении I (см. рис. 3), и представлено для случаев отсутствия термоциклирования в виде графиков, изображенных на рис. 10.

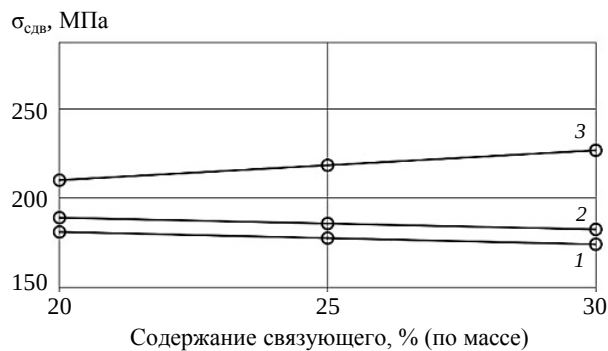


Рис. 10. Диаграммы изменения значений предела прочности при сдвиге от содержания полимерного связующего для стеклопластиков с различными вариантами армирования (см. обозначения на рис. 9)

Изменение значений предела прочности при сдвиге у всех рассмотренных стеклопластиков носит линейный характер, причем для стеклопластиков с квазиизотропным армированием (кривая 3) наблюдается небольшое их увеличение, а для стеклопластиков с однонаправленным и перекрестным армированием (кривые 1 и 2 соответственно) – незначительное уменьшение.

Предварительные термоциклические воздействия на материал приводят к уменьшению значений пределов прочности при сдвиге (рис. 11), причем, так же как и при изгибе, основное снижение прочности происходит на первой стадии ($N < 1000$ циклов) накопления внутренних изменений микроструктуры. Общее снижение значений $\tau_{сдв}$ для некоторых материалов достигает 50 % от исходного значения.

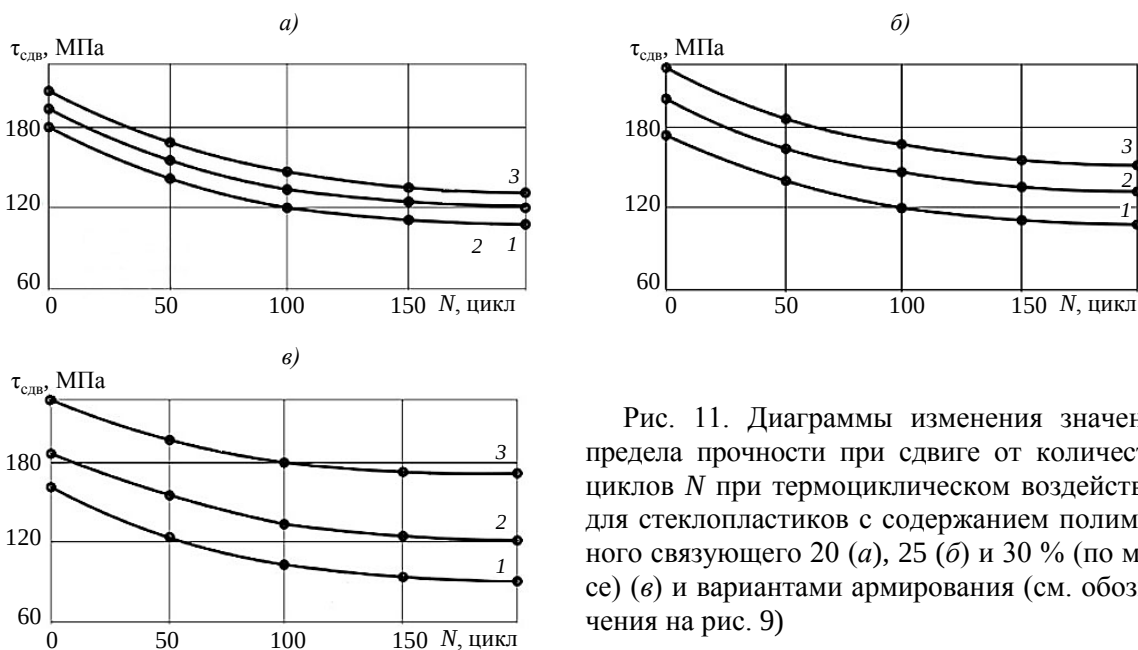


Рис. 11. Диаграммы изменения значений предела прочности при сдвиге от количества циклов N при термоциклическом воздействии для стеклопластиков с содержанием полимерного связующего 20 (а), 25 (б) и 30 % (по массе) (в) и вариантами армирования (см. обозначения на рис. 9)

Таким образом, имеет место существенное влияние предварительных термоциклических воздействий на пределы прочности при изгибе и сдвиге, объясняемое разупрочнением полимерной матрицы [13] за счет происходящих в период термоциклического воздействия химических превращений (деструкции, дополимеризации), образования микротрещин от появления тепловых напряжений и т. д., а также за счет нарушения адгезионной прочности между волокнами и полимерной матрицей из-за различия в температурных коэффициентах линейного расширения (ТКЛР), которые в основном определяют уровни возникающих в армированных материалах напряжений второго рода.

Для проведения исследований на длительную прочность образцы вырезали в направлении I (см. рис. 3) из плит размером $400 \times 400 \times 3$ мм. Образцы достаточно быстро нагружали, после чего производили замер развивающейся деформации в виде зависимостей деформации от времени $\varepsilon-t$ (при постоянном нагружении). Уровни нагрузок составляли 0,2–0,3 от соответствующего предела прочности при растяжении. Испытательная установка состояла из системы «быстрого» нагружения, устройства для замера деформации и счетчика времени. Испытания проводили при температуре 20°C и относительной влажности 80 %.

В экспериментах на длительную прочность стеклопластиков после предварительных термоциклических воздействий рассматривались материалы только после 100 циклов «нагрев–охлаждение».

Функции ползучести $J(t)$ являются линейно возрастающими функциями (рис. 12), причем для квазиизотропных стеклопластиков рост значений более заметен, чем для однонаправленных, которые из всех рассмотренных материалов обладают наименьшей прогрессирующей податливостью. Следует отметить, что изменение содержания полимерного связующего стеклопластика на 5 % (по массе) приводит к изменению значений $J(t)$ в среднем до 8 %.

Влияние предварительных термоциклических воздействий (рис. 12, б) на стеклопластики в части, касающейся ползучести, выразилось в большем росте кривых ползучести с сохранением порядка расположения полученных зависимостей (рис. 12, а), что можно объяснить в том числе снижением прочностных характеристик полимерной матрицы.

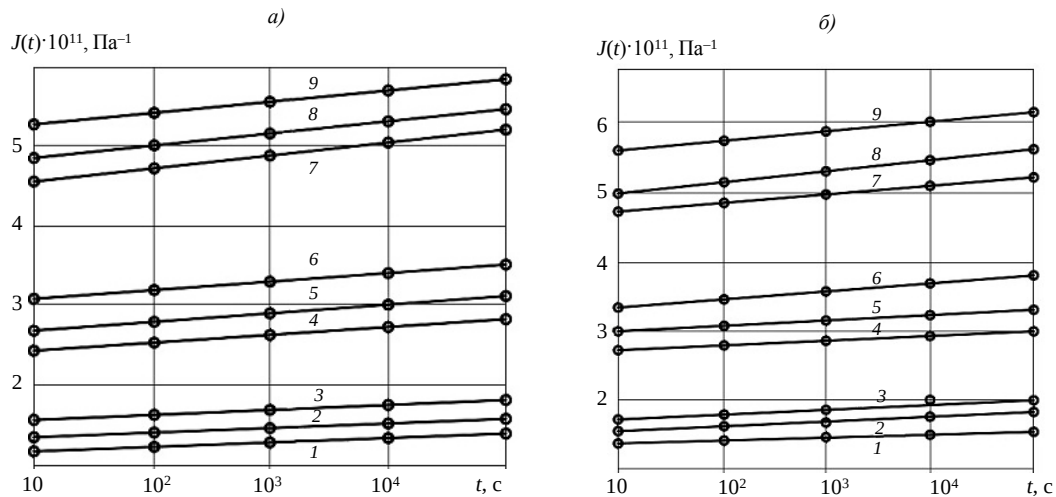


Рис. 12. Функции ползучести $J(t)$ для стеклопластиков в исходном состоянии (а) и после предварительного термоциклического воздействия ($N = 100$ циклов) (б) для образцов КС-1 (1), КС-2 (4), КС-3 (7), КС-4 (2), КС-5 (5), КС-6 (8), КС-7 (3), КС-8 (6), КС-9 (9)

Известно, что скорости деформирования оказывают существенное влияние на прочностные и упругие характеристики испытываемого материала [14], на механизм его разрушения [13]. Для металлических сплавов повышение скорости деформирования приводит в большинстве случаев к возрастанию значений пределов текучести и прочности металла [15]. Экспериментальные результаты исследования влияния скорости деформирования на прочностные свойства армированных пластиков показывают, что углепластики обладают немонотонной зависимостью прочности при растяжении от скорости нагружения, а у однонаправленных композитов прочность при ударном нагружении контролируется свойствами армирующих волокон, если соотношение модулей волокон и матрицы равно не менее 20, а сдвиговая прочность во всех случаях определяется свойствами матрицы.

При больших скоростях деформирования установлено [14], что в среднем при изменении скорости деформирования $\dot{\epsilon}$ на один порядок прочность при комнатной температуре изменяется на 10–20 % у полимеров и на 5–10 % у стеклопластиков, а при повышенных температурах – на 30–40 % у полимеров и на 15–20 % у стеклопластиков.

В связи с этим исследование динамической прочности конкретных ПКМ представляет значительный интерес, так как его результаты могут повлиять на методы проектирования конструкций, работающих в условиях ударного нагружения, и, в частности, на проектирование защитных экранов ГТД. В том числе необходим учет влияния термоциклических воздействий, имеющих место в процессе реальной эксплуатации ГТД в связи с тем, что они могут внести коррективы в изменение значений характеристик динамической прочности.

Для исследования степени влияния скорости деформирования на прочностные и упругие характеристики ПКМ, а также установления зависимости динамической прочности от термоциклических воздействий использовали ту же группу стеклопластиков КС-1–КС-9 (см. таблицу). Образцы вырезали в направлении I (см. рис. 3). Испытания проводили на вертикальном копре при скоростях деформирования $\dot{\epsilon} = 2\text{--}3 \text{ с}^{-1}$. Регистрацию напряжений и деформаций, вызванных ударным нагружением, производили с помощью пьезоэлектрического датчика силы и фольговых тензодатчиков типа 2ФПКА-5-200, наклеенных на рабочую поверхность образца. Затем полученные зависимости $P = P(t)$ и $\epsilon = \epsilon(t)$ перестраивали в координаты $\sigma\text{--}\epsilon$.

Значения динамического предела прочности (σ_B^d), найденные из диаграмм σ – ϵ , с увеличением содержания связующего уменьшаются, но незначительно (рис. 13). В то же время для однонаправленных стеклопластиков наблюдается значительный рост динамического предела прочности (на ~60 %) по отношению к статическому (рис. 13, б), причем с увеличением содержания связующего отношение σ_B^d/σ_B^c увеличивается для рассмотренных материалов.

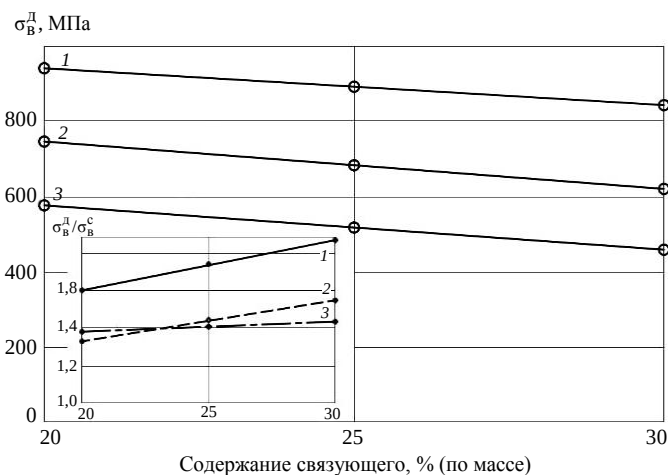


Рис. 13. Диаграммы динамического предела прочности σ_B^d и отношения σ_B^d/σ_B^c (где σ_B^c – статический предел прочности) в зависимости от содержания связующего для разных вариантов укладки (см. обозначения на рис. 9; значения σ_B^d получены при скорости деформирования $\dot{\epsilon} = 2-3 \text{ с}^{-1}$)

На рис. 14 показаны зависимости динамического модуля упругости E^d от содержания связующего, также полученные из диаграмм σ – ϵ . Видно, что значения модуля упругости немного снижаются, однако из сравнения полученных значений E^d с соответствующим статическим значением E^c видно, что наибольшее увеличение значений модуля упругости (в ~2 раза) наблюдается у квазиизотропных стеклопластиков (кривая 3 на рис. 14), а наименьшее (в 1,8 раза) – у однонаправленных стеклопластиков.

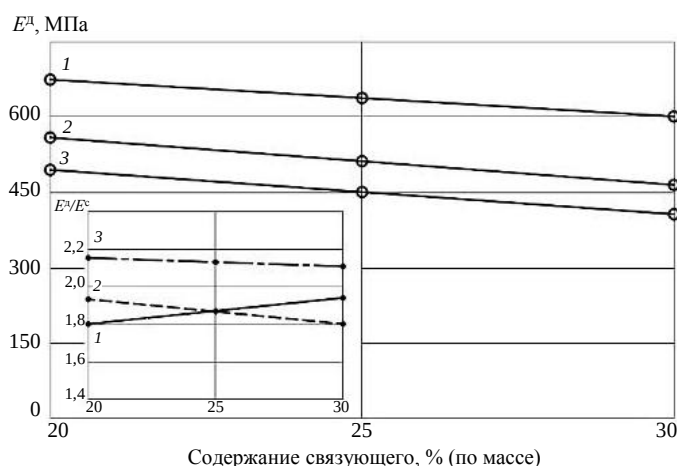


Рис. 14. Зависимость динамического модуля упругости при растяжении от содержания связующего в стеклопластиках с различными вариантами армирования (1 – однонаправленные; 2 – перекрестно армированные; 3 – квазиизотропные), а также зависимость относительного изменения модуля упругости при растяжении от содержания связующего при скорости деформирования $\dot{\epsilon} = 2-3 \text{ с}^{-1}$

Графики изменения динамического предела прочности σ_B^d от количества циклов N представлены на рис. 15 и фактически являются линейно-убывающими функциями, причем снижение значений σ_B^d в исследованном диапазоне N составляет (в зависимости от содержания связующего) для однонаправленных стеклопластиков 11–15 %, для перекрестно армированных 13–17 %, для квазиизотропных 30–35 %.

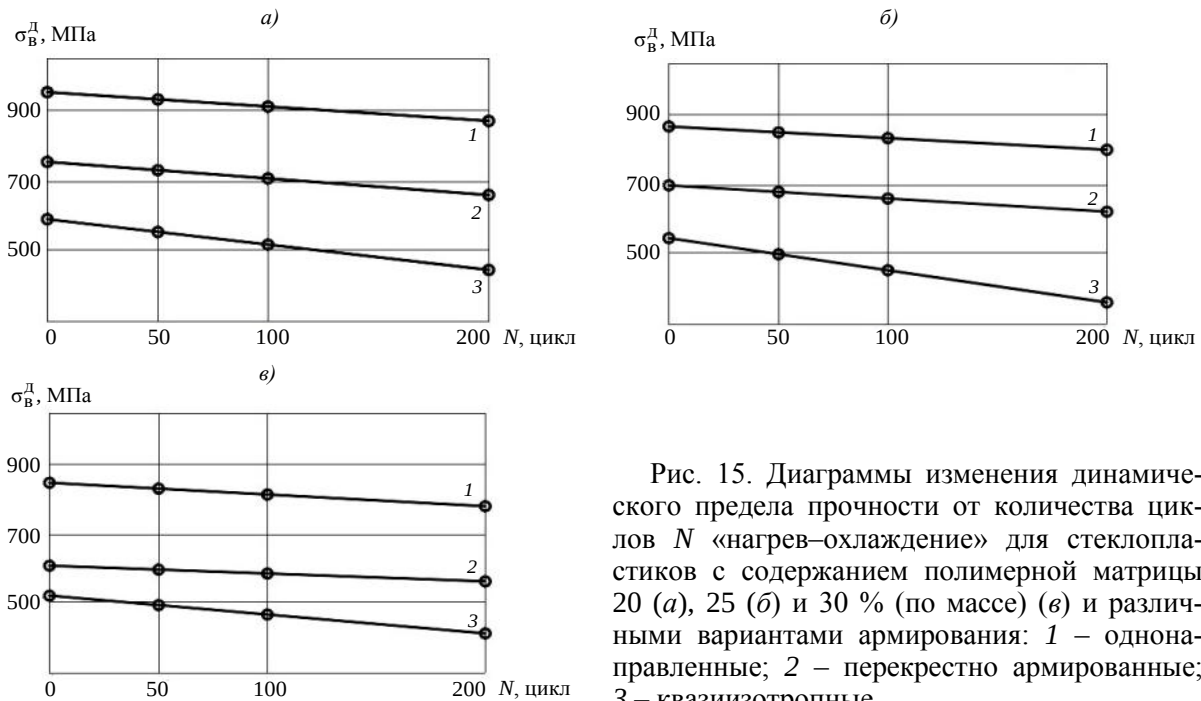


Рис. 15. Диаграммы изменения динамического предела прочности от количества циклов N «нагрев–охлаждение» для стеклопластиков с содержанием полимерной матрицы 20 (а), 25 (б) и 30 % (по массе) (в) и различными вариантами армирования: 1 – однонаправленные; 2 – перекрестно армированные; 3 – квазиизотропные

Заключения

Результаты исследования влияния термоциклических воздействий на свойства стеклопластиков, показали, что они не оказывают существенного воздействия на исследуемые стеклопластики и все показатели соответствуют требованиям, предъявляемым для эксплуатации конструктивных элементов из них.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что увеличение скорости деформирования приводит к значительному увеличению значений предела прочности при растяжении и модуля упругости. Предварительные термоциклические воздействия вызывают некоторое снижение значений прочностных и упругих динамических характеристик, что в свою очередь не сказывается отрицательно на работе стекловолоконистых ПКМ в конструкции защитных экранов или мотогондол для ГТД.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
2. Каблов Е.Н., Подживотов Н.Ю., Луценко А.Н. О необходимости создания единого информационно-аналитического центра авиационных материалов РФ // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2019. № 3. С. 28–34.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
4. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Гусев Ю.А., Громова А.А. Разработка конструктивно-технологического решения листового стеклопластика для обшивок хвостовых отсеков лопасти несущего винта вертолета // Труды ВИАМ. 2016. № 1 (37). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-36-41.

5. Соловьев П.В., Дмитриев Н.Н. Влияние технологических параметров и термоциклических воздействий на прочностные свойства модифицированных углепластиков // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. 2019. Т. 23. № 2 (84). С. 75–80.
6. Каблов Е.Н., Ерасов В.С., Панин С.В., Курс М.Г., Гладких А.В., Автаев В.В., Сорокина Н.И., Лукьянычев Д.А. Исследование совместного влияния механических нагрузок и климатических факторов на свойства материалов в составе крупногабаритной конструкции экспериментального отсека крыла после 4 лет испытаний // Докл. II Междунар. науч.-техн. конф. «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате». М.: ВИАМ, 2016. С. 6.
7. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
8. 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. 2010. № 11. С. 19–27.
9. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Громова А.А., Гусев Ю.А. Влияние эксплуатационных факторов на основные физико-механические свойства изделия из стеклопластика ВПС-31 // Труды ВИАМ. 2021. № 11 (105). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.
10. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
11. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Баранников А.А. Анизотропия свойств полимерной матрицы в композиционных материалах // Материалы VI Всерос. науч.-техн. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года». М., 2020. С. 14–35.
12. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
13. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Хрульков А.В. Новое поколение материалов и технологий для изготовления лонжеронов лопастей вертолета // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S2 (34). С. 5–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-5-9.
14. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. II. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 1. С. 15–21.
15. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Шелемба И.С. Волоконно-оптические датчики для мониторинга коррозионных процессов в узлах авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 3 (48). С. 26–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.

References

1. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *Reports of XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
2. Kablov E.N., Podzhivotov N.Yu., Lutsenko A.N. On the need to create a unified information and analytical center for aviation materials of the Russian Federation. *Problemy mashinostroyeniya i avtomatizatsii*, 2019, no. 3, pp. 28–34.
3. Kablov E.N. What is the future to be made of? Materials of a new generation, technologies for their creation and processing – the basis of innovation. *Krylya Rodiny*, 2016, no. 5, pp. 8–18.
4. Popov Y.O., Kolokolceva T.V., Gusev Y.A., Gromova A.A. Development of the constructive and technological solution for a sheet fibreglass for tail section skins of helicopter rotor blades. *Trudy VIAM*, 2016, no. 1 (37), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 12, 2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-42-49.

5. Soloviev P.V., Dmitriev N.N. Influence of technological parameters and thermal cycling effects on the strength properties of modified carbon plastics. *Vestnik Ufimskogo gosudarstvennogo aviatsionnogo tekhnicheskogo universiteta*, 2019, vol. 23, no. 2 (84), pp. 75–80.
6. Kablov E.N., Erasov V.S., Panin S.V., Kurs M.G., Gladkikh A.V., Avtaev V.V., Sorokina N.I., Lukyanychev D.A. Investigation of the combined effect of mechanical loads and climatic factors on the properties of materials in the composition of a large-sized design of the experimental wing compartment after 4 years of testing. *Reports of II Int. sci.-tech. conf. "Corrosion, Aging, and Biostability of Materials in Marine Climates"*. Moscow: VIAM, 2016, p. 6.
7. Kablov E.N., Startsev V.O., Inozemtsev A.A. The moisture absorption of structurally similar samples from polymer composite materials in open climatic conditions with application of thermal spikes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
8. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of aviation composite materials. I. Mechanisms of aging. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2010, no. 11, pp. 19–27.
9. Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V., Gromova A.A., Gusev Yu.A. Influence of operational factors on the main physical and mechanical properties of a fiberglass product VPS-31. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 12, 2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.
10. Laptev A.B., Nikolayev E.V., Kolpachkov E.D. Thermodynamic characteristics of aging of polymeric composite materials under conditions of real exploitation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
11. Veshkin E.A., Postnov V.I., Semenychev V.V., Barannikov A.A. Anisotropy of the properties of the polymer matrix in composite materials. *Proceedings of the VI All-Rus. Sci.-techn. conf. "The role of fundamental research in the implementation of strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030"*. Moscow, 2020, pp. 14–35.
12. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
13. Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V., Khrulkov A.V. The new generation of materials and technologies for helicopter blade spars. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. S2, pp. 5–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S2-5-9.
14. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of polymer composite materials for aviation purposes. II. Development of methods for studying the early stages of aging. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2020, no. 1, pp. 15–21.
15. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M., Shelemba I.S. Fiber optic sensors for monitoring corrosion processes in units of aviation engineering (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 3 (48), pp. 26–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.

Информация об авторах

Постнов Вячеслав Иванович, заместитель начальника филиала, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

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

Баранников Александр Александрович, инженер-технолог 3 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vyacheslav I. Postnov, Deputy Head of USTC, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Olga Yu. Mantusova, Third category design engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Alexander A. Barannikov, Third category design engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 09.03.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 23.03.2022.
The article was submitted 09.03.2022; approved and accepted for publication after reviewing 23.03.2022.

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-101-112

**СФЕРОИДИЗАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ (обзор). Часть 2****Н.П. Бурковская¹, А.П. Бобровский¹, И.Ю. Ефимочкин¹, А.Н. Большакова¹*

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

Аннотация. Во второй части статьи представлен обзор научно-технической литературы в области сфероидизации порошковых композиций на основе вольфрама. Ввиду высокой температуры плавления тугоплавких металлов, традиционными методами (например, путем литья или с использованием порошковой металлургии) получить изделия сложной формы из таких металлов и их сплавов, в сравнении с возможностями аддитивных технологий, невозможно. Для получения металлических порошков вольфрама или композиций на его основе, которые удовлетворяют требованиям аддитивных лазерных технологий, наиболее перспективной является технология плазменной обработки металлических порошков.

Ключевые слова: металлический композиционный материал, сфероидизация, тугоплавкий металл, термическая плазма, гранула, аддитивное производство, жаропрочный материал, вольфрам, высокоэнтальпийные сплавы

Для цитирования: Бурковская Н.П., Бобровский А.П., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Сфероидизация порошковых композиций на основе тугоплавких металлов (обзор). Часть 2 // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-101-112.

Scientific article

**SPHEROIDIZATION OF POWDER COMPOSITIONS BASED
ON REFRACTORY METALS (review). Part 2***N.P. Burkovskaya¹, A.P. Bobrovsky¹, I.Yu. Efimochkin¹, A.N. Bol'shakova¹*

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

Abstract. The second part of the article presents a review of scientific and technical literature in the field of spheroidization of powder compositions based on tungsten. Due to the high melting point of refractory metals, it is impossible to obtain products of complex shape from such metals and their alloys by traditional methods (for example, by casting or using powder metallurgy), in comparison with the capabilities of additive technologies. To obtain metal powders of tungsten or compositions based on it, which meet the requirements of additive laser technologies, the most promising technology is the plasma treatment of metal powders.

Keywords: metal composite material, spheroidization, refractory metal, thermal plasma, granule, additive manufacturing, refractory material, tungsten, high-enthalpy alloys

For citation: Burkovskaya N.P., Bobrovsky A.P., Efimochkin I.Yu., Bol'shakova A.N. Spheroidization of powder compositions based on refractory metals (review). Part 2. *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-101-112.

* Часть 1 – см. «Труды ВИАМ», № 1 (119), 2023.

Введение

Известно, что, ввиду высокой температуры плавления тугоплавких металлов, традиционными методами (например, путем литья или порошковой металлургией) получить изделия сложной формы из таких металлов и их сплавов, в частности, имеющих сложную геометрию, в сравнении с возможностями аддитивных технологий, невозможно [1–9].

Цель данной работы – анализ научно-технической литературы в области сфероидизации порошковых композиций на основе тугоплавких металлов для аддитивного производства.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 12. «Металломатричные и полиматричные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Вольфрам и его сплавы

Порошок вольфрама или его сплав, используемые для аддитивного производства, получить газовым распылением достаточно проблематично: генерируемое в ходе вакуумной индукционной плавки тепло не позволяет превысить температуру плавления сплава. Кроме того, сферичность и текучесть порошка, полученного методом механического легирования, не удовлетворяют требованиям послойного лазерного спекания [10–19].

Эффективным методом получения сфероидизированного тугоплавкого порошка вследствие его ультравысокой температуры плавления, повышенной скорости охлаждения и высокой продолжительности реакции является термическая плазменная сфероидизация. Данным методом успешно получены порошки ряда тугоплавких металлов – вольфрама (W), молибдена (Mo) и тантала (Ta) для аддитивного производства [20–30]. В отличие от порошков чистых металлов, для сплавов, которые подвергаются термической плазменной сфероидизации, как правило, требуется порошок-предшественник. Традиционный способ его получения – механическое легирование. Данный способ не лишен недостатков. В частности, механическое легирование приводит к загрязнению порошка ввиду высокой твердости вольфрама и его сплавов. Кроме того, гранулометрический состав и текучесть порошка с большим трудом удовлетворяют требованиям процесса термической плазменной сфероидизации. Перспективным методом для получения порошка-предшественника требуемых гранулометрического состава и текучести является распылительная грануляция. Несмотря на высокую пористость порошка, используемого для распылительной грануляции, его можно модифицировать при последующей термической плазменной сфероидизации.

Первые упоминания о сфероидизации вольфрама встречаются в литературных научно-технических источниках с 1964 по 1966 г. В работе [28] рассматривается влияние параметров процесса атомизации на гранулометрический состав вольфрамового порошка. Вследствие высокой температуры плавления вольфрама традиционные методы не могут быть использованы для изготовления его сферических частиц [29–32].

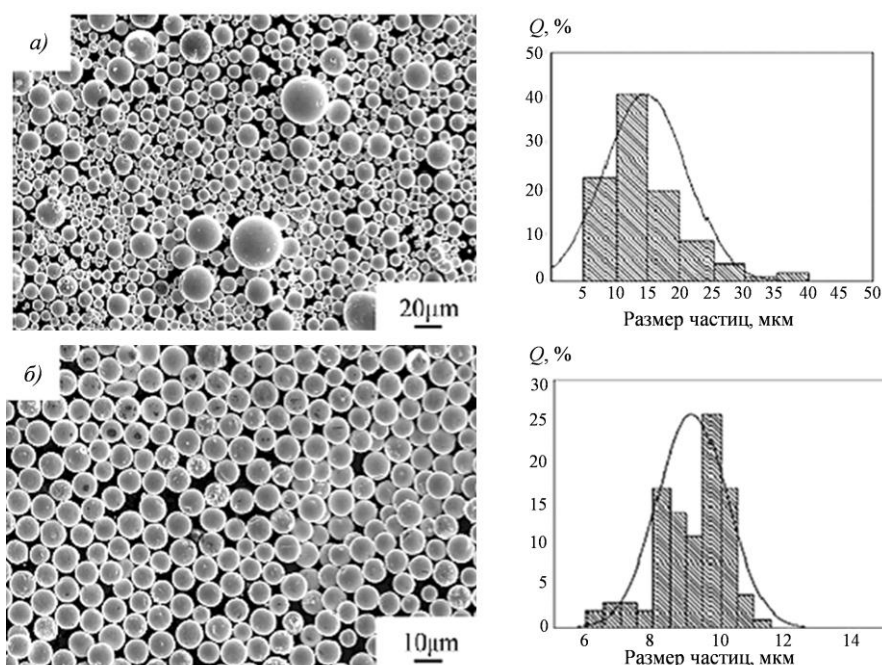
Для производства сфероидизированного вольфрамового порошка применяют несколько методов, включая технологию нагрева сверхвысокочастотным излучением [29], избирательное локальное окисление полиэдрических частиц вольфрама с последующей щелочной промывкой NaOH [33]. Термоплазменная технология является одним из перспективных применений одностадийной сфероидизации.

Благодаря особому преимуществу – высокотемпературной, высокоэнергетической и осевой подаче порошка, высокочастотную индуктивно связанную плазму используют для сфероидизации порошков с мелкими частицами из сплавов, керамики и тугоплавких металлов [32]. В настоящее время исследователи успешно применяют эту технологию для получения порошка вольфрама с хорошей сферичностью и высокой степенью сфероидизации частиц [34–36]. Тем не менее технология имеет и ряд недостатков: наблюдается образование оксидов вольфрама в порошке W, сфероидизированном в условиях мягкого вакуума, а также укрупнение зерна внутри некоторых сфероидизированных частиц вольфрамового порошка.

Следует отметить, что чрезвычайно сложно изготовить сфероидизированный порошок вольфрама с узким гранулометрическим составом, особенно мелкозернистый порошок со средним размером частиц <10 мкм. Изготовление сфероидизированного вольфрамового порошка в основном ограничивается широким гранулометрическим составом или, точнее, агломерацией частиц. В работе [36] указывается, что широкий гранулометрический состав исходного порошка приводит либо к чрезмерному испарению более мелких частиц, либо к недостаточному плавлению более крупных. Однако такой состав исходного порошка приводит к получению порошка с непредсказуемыми характеристиками плазмы и к неуправляемому процессу сфероидизации, что препятствует его применению в крупномасштабном непрерывном производстве. Таким образом, актуальной является проблема предварительной обработки исходного вольфрамового порошка.

В работе [32] показано использование струйной мельницы при модуляции гранулометрического состава порошка, что позволило получить частицы размером от 1 до 10 мкм.

На рисунке представлена морфология поверхности сфероидизированного порошка вольфрама в высокочастотной индуктивно связанной плазме.



Морфология поверхности по размерам сфероидизированного порошка вольфрама и распределение его частиц: *а* – исходный порошок; *б* – порошок, подвергнутый предварительному размолу на струйной мельнице (Q – количество частиц данного диаметра (мкм) по отношению к общему количеству частиц (%)) [32]

В работе [32] мелкозернистый сферический порошок вольфрама с размером частиц от 6 до 11 мкм получали в два этапа. На первом этапе выполнена предварительная обработка данного порошка. Полное диспергирование и классификацию проводили при помощи фрезерно-струйной мельницы, использование которой позволило получить монодисперсные порошки вольфрама с узким гранулометрическим составом. Параметры плазменной сфероидизации оптимизированы на основании имеющихся расчетов и моделирования. Таким образом, мелкозернистый порошок вольфрама с узким гранулометрическим составом получают путем последующей сфероидизации в высокочастотной индуктивно связанной плазме. Представленный способ достаточно эффективный и может применяться в крупномасштабном непрерывном производстве сфероидизированного порошка вольфрама с указанным составом.

В работе [37] рассмотрен простой и экономически выгодный способ получения сферических частиц порошка из тугоплавких материалов различной дисперсности. Изобретение относится к области порошковой металлургии и может использоваться для сфероидизации порошков из тугоплавких материалов, применяемых для получения твердых сплавов, композиционных материалов и покрытий различного назначения. Сфероидизации по указанной технологии [37] могут подвергаться любые тугоплавкие металлы, сплавы на их основе, карбиды, бориды, нитриды, карбонитриды металлов и т. д.

Исходную дробленую крупку релита (карбид вольфрама с содержанием углерода 4,0 % (по массе)) с частицами неправильной формы размером 80–100 мкм засыпали в дозатор, расположенный над вертикально стоящей трубой, установленной в вакуумируемой камере и изготовленной из углерод-углеродного материала. Внутренний диаметр трубы составлял 80 мм, длина 600 мм. Установку вакуумировали до остаточного давления $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., а затем заполняли азотом до атмосферного давления. Трубу нагревали проходящим током до температуры 3000 ± 20 °С. Крупку релита из дозатора просыпали через внутреннюю полость трубы со скоростью 4,5 кг/ч. В процессе свободного пролета крупки через нагретую трубу ее материал плавился, частицы принимали сферическую форму и затвердевали. Мощность нагревателя составляла 20 кВт. Расчетный расход электроэнергии на сфероидизацию релита по предлагаемому способу составил 4,4 кВт/кг. Для сравнения: расход энергии при сфероидизации аналогичного порошка в высокочастотной индуктивно связанной плазме составляет 8,2 кВт/кг, т. е. эффективность нагрева по предложенной технологии ввиду более высокого КПД выше, а энергозатраты меньше.

В работе [38] в качестве метода для сфероидизации порошка из тугоплавких металлов представлена плазменная сфероидизация. Эффективность данного метода экспериментально проверена на порошках вольфрама и композиционного материала на основе системы W–Ta. Исследованы сферические частицы порошков из тугоплавких металлов, обработанные с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы с высокочастотной индуктивно связанной плазмой. При использовании этого технического способа успешно получены чистые сфероидизированные порошки вольфрама, сыпучесть и кажущаяся плотность которых увеличились с 10,7 до 5,5 с (50 г)⁻¹ и с 6,916 до 11,041 г/см³ соответственно. Склонность к образованию микротрещин во время плавления лазером и быстрого затвердевания вольфрама может быть снижена легирующим элементом танталом. Тантал гомогенно диспергирован в вольфрамовой матрице сфероидизированных порошков из материала состава W–6 % (по массе) Ta. Тем не менее после измельчения в высокоэнергетической мельнице образуется небольшое количество частиц чешуйчатой формы. Такие частицы не могут быть сфероидизированы в последующем процессе обработки высокочастотной индуктивно связанной

плазмой, что является результатом взвешенного состояния чешуек в электрических и магнитных полях, а также связано с особенностями теплообмена между частицами и плазмой при различных моделях турбулентности. Таким образом, частицы чешуйчатой формы не могут пройти через высокотемпературную зону термической плазменной горелки и быть сфероидизированы должным образом. Поэтому для сужения гранулометрического состава «сырых» порошков и контроля их формы необходимо улучшить степень их сфероидизации. Процессы тепломассопереноса и движение частиц порошка в потоке высокочастотной индуктивно связанной плазмы при сфероидизации тесно связаны с такими параметрами плазмы, как уровень ее мощности, состав газа и т. д.

Учеными Пекинского технологического университета (Beijing University of Technology) успешно проведен синтез сфероидизированного порошка из сплава на основе системы W–Mo для аддитивного производства методом распылительной грануляции в комбинации с термической плазменной сфероидизацией [39]. На начальной стадии частицы вольфрама и молибдена (размером 1–3 мкм), сформированные при распылительной грануляции, связываются друг с другом с образованием пористого агломерированного порошка требуемых гранулометрического состава и текучести. На последующей стадии пористый агломерированный порошок из сплава на основе системы W–Mo подвергается плавлению посредством термической плазмы. Вольфрам и молибден растворяются друг в друге, образуя твердый раствор. В процессе термической плазменной сфероидизации порошок уплотняется.

Изменение микроструктуры порошка из W–Mo-сплава при этом происходит по следующей схеме: порошок адсорбирует тепловую энергию плазмы и плавится, начиная с поверхности. В то же время происходит перестроение частиц этого порошка, которое приводит к различиям в их морфологии на различных стадиях процесса термической плазменной сфероидизации. В результате практически весь порошок приобретает плотную структуру с равномерным распределением элементов.

Благодаря оптимизации технологических параметров процесса получают сфероидизированный порошок из сплава на основе системы W–Mo с равномерным распределением элементов, низким содержанием кислорода (0,08 %) и хорошей текучестью ($10 \text{ с } (50 \text{ г})^{-1}$). По данным показателям на основе полученного сфероидизированного порошка, соответствующего требованиям метода послойного лазерного спекания, можно получить образцы W–Mo-сплава с плотностью, близкой к 100 %, однако с незначительным количеством дефектов. Трещинообразование в образцах значительно ограничено вследствие повышения прочности и пластичности материала в результате легирования и измельчения зерна. Благодаря высокой прочности, превосходной стойкости к коррозии и ползучести при повышенных температурах такой сплав считается перспективным материалом для высокотемпературных применений.

Кроме того, большой интерес представляет получение сфероидизированных порошков из высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) на основе тугоплавких элементов. Поскольку высокая температура плавления тугоплавких компонентов неизбежно вызывает проблемы при использовании традиционных способов производства (например, литья иковки), плазменная сфероидизация такого типа порошков является альтернативным вариантом для получения материалов на основе ВЭС, а также изделий из них, получаемых методами аддитивного производства. Высокоэнтропийные сплавы представляют собой новый тип материалов, в которых сочетание элементов, взятых в эквимолярных или эквимольных пропорциях, способствует получению неожиданных свойств материалов. Так, возникающий эффект искаженной кристаллической решетки позволяет повысить сопротивление высокотемпературному разупрочнению, что в свою

очередь дает возможность увеличить рабочую температуру до 1600 °С. Например, сплав $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ (далее – NbMoTaW), разработка которого представлена в статьях [40, 41], демонстрирует значения предела текучести >400 МПа при температуре 1600 °С.

Производство сфероидизированных тугоплавких порошков из ВЭС в промышленных масштабах остается важной задачей. В исследовании [42] такие порошки (например, из сплава NbMoTaW) с однородным распределением частиц по размерам ($d_{50} = 35,0$ мкм) успешно получены с использованием нового промышленного метода, сочетающего сушку распылением и сфероидизацию в плазме. Порошок из ВЭС представляет собой сплав с объемноцентрированной кубической решеткой, но с клеточной сегрегацией элементов, включающей в основном ниобий и вольфрам в нанометровом размере. Микротвердость такого порошка составляет 10,09 ГПа, что на ~50 % больше, чем у порошка из ВЭС того же состава в объемном состоянии. Таким образом, сверхвысокие значения микротвердости способствуют перспективному использованию порошка из ВЭС в качестве сверхтвердых материалов. Кроме того, новый метод получения сфероидизированного порошка имеет большое значение для промышленного применения жаропрочных ВЭС (или сложных тугоплавких сплавов), особенно на основе 3D-печати и термических покрытий.

В работе [43] сферические порошки из тугоплавкого ВЭС (WTaMoNbV) изготовлены путем измельчения и сфероидизации в индуктивно связанной термической плазме. При комнатной температуре сплав WTaMoNbV – хрупкий, следовательно, его слиток можно измельчить путем размола в щековой дробилке и шаровой мельнице, при этом полученные порошки будут иметь неправильную форму. После рассеивания на ситах фракцию порошка размером от 25 до 63 мкм сфероидизировали в индуктивно связанной термической плазме. Используя данный процесс, можно успешно сфероидизировать порошки из ВЭС (WTaMoNbV) с $d_{50} = 45,1$ мкм.

В работе [44] исследован процесс сфероидизации порошка из сплава VNbMoTaW по технологии, сочетающей водородное охрупчивание и сфероидизацию в термической плазме. Слиток данного сплава получен методом вакуумно-дуговой плавки. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа ВЭС показали наличие лишь одной фазы с объемноцентрированной кубической решеткой. Для более легкого измельчения слитка в мелкодисперсный порошок осколочной формы, водородное охрупчивание проводили путем отжига в атмосфере водорода. Затем порошок отжигали в вакууме с целью удаления водорода из гидrogenизированного ВЭС, что привело к снижению концентрации водорода с 0,1033 до 0,0003 % (по массе). Такой порошок осколочной формы сфероидизируют в индуктивно связанной термической плазме, что позволяет получать порошок ВЭС на основе системы V–Nb–Mo–Ta–W со значением $d_{50} = 28,0$ мкм.

Изобретение китайских разработчиков [45] относится к способу лазерной сфероидизации несферических частиц порошка тугоплавкого металла и твердого сплава осколочной формы, которые в среде аргона «попадают» в лазерный луч с высокой плотностью энергии таким образом, что выступающие части поверхности частиц порошка оплавляются под действием поверхностного натяжения и затвердевают. Поскольку лазерная обработка не приводит к появлению внешних примесей, а процесс сфероидизации выполняется в защитной среде аргона высокой чистоты, сфероидизированный порошок не может быть загрязнен внешними примесями. В то же время, поскольку энергия лазера является точной и управляемой, в процессе сфероидизации можно избежать потерь при сгорании упрочняющих (легирующих) элементов.

В работе [46] описан сфероидизированный порошок для покрытия и способ его лазерной наплавки. Порошковую композицию получают смешиванием порошков Fe, Mn, Si,

Cr, Ni и наноразмерного порошка из карбида вольфрама (WC). Материал готовят способом, который включает следующие этапы: сначала порошки смешивают и помещают в шаровую мельницу для измельчения, далее измельченный порошок сушат при температуре 110 °С, а затем для получения сфероидизированной порошковой композиции для покрытия высушенный порошок обрабатывают методом лазерной сфероидизации. Мощность лазера составляет 300–800 Вт, диаметр лазерного пучка 3–6 мм, скорость лазерного сканирования 15–25 мм/с. Метод лазерной сфероидизации включает этап укладки сухого порошка на поверхность подложки из нержавеющей стали 304 (толщина слоя порошка составляет 0,4–1 мм) и последующее лазерное сканирование. Получаемая порошковая композиция имеет равномерное распределение керамических частиц и обладает более высокой твердостью и лучшей износостойкостью.

Заключения

Анализ данных научно-технической литературы показал, что сфероидизацией порошков из тугоплавких металлов занимаются во многих странах – в США, Китае, Японии, Германии и Франции.

Поскольку сырье для производства изделий по аддитивным технологиям – важная составляющая процесса, то разработка способов сфероидизации порошковых композиций является актуальной проблемой, решение которой имеет практическую значимость. Наиболее эффективный метод получения сферических частиц порошков из тугоплавких металлов – это обработка порошков высокочастотной тепловой плазмой, способствующая получению частиц с высокой насыпной плотностью и широко используемая для сфероидизации тугоплавкой керамики. Традиционный способ получения порошков тугоплавких элементов часто приводит к неравномерному распределению химического состава и локальному недостаточному сплавлению, поэтому более эффективно применение порошков из сплава вместо смешивания элементарных порошков. Ввиду высокой температуры плавления тугоплавких металлов, традиционными методами (например, путем литья или с использованием порошковой металлургии) получить изделия сложной формы из таких металлов и их сплавов, в частности, имеющих решетчатую структуру, невозможно. В зависимости от особенностей технологии плазменной обработки металлических порошков возможно получение частиц сферической формы – вольфрама или композиций на его основе с размером фракций от 1 до 11 и 25–63 мкм соответственно.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
4. Wohlers T. Wohlers Report 2014: Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry // *Annual Worldwide Progress Report*. Wohlers Associates Inc., 2014. 275 p.
5. Uriondo A., Esperon-Miguez M., Perinpanayagam S. The present and future of additive manufacturing in the aerospace sector: A review of important aspects: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G // *Journal of Aerospace Engineering*. 2015. Vol. 229. No. 11. P. 2132–2147.

6. Зленко М.А., Попович А.А., Мутылина И.Н. Аддитивные технологии в машиностроении. СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 222 с.
7. Лопатин А.Н., Зверков И.Д. Изготовление формообразующей оснастки аддитивными методами для композитных деталей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
8. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review // *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014. Vol. 23. No. 6. P. 1917–1928.
9. Чехович А. Технология селективного лазерного плавления // *iQB Technologies*. URL: <https://blog.iqb.ru/slm-technology> (дата обращения: 27.08.2021).
10. Дудихин Д.В. Плазменная сфероидизация металлических порошков для аддитивных технологий. Томск: Нац. иссл. Томск. политехн. ун-т, 2018. 53 с.
11. Григорьев А.В., Разумов Н.Г., Попович А.А., Самохин А.В. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb–Si, полученных механическим легированием // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. 2017. Т. 23. № 1. С. 247–255. DOI: 10.18721/JEST.230125.
12. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D. et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering // *Computer-Aided Design*. 2015. Vol. 69. P. 65–89.
13. Довбыш В.М., Забеднов П.В., Зленко М.А. Аддитивные технологии и изделия из металла. URL: https://nami.ru/uploads/docs/centr_technology_docs/55a62fc89524bAT_metall.pdf (дата обращения: 27.08.2021).
14. Baskoro A.S., Supriadi S., Dharmanto. Review on Plasma Atomizer Technology for Metal Powder // *MATEC Web of Conferences*. 2019. Vol. 269. P. 1–9. DOI: 10.1051/mateconf/201926905004.
15. Родионов А.И., Ефимочкин И.Ю., Буякина А.А., Летников М.Н. Сфероидизация металлических порошков (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № S1 (43). С. 60–64.
16. Дудихин Д.В., Сапрыкин А.А. Способы получения сферических порошков для аддитивных лазерных технологий // *Masters journal*. 2016. No. 1. P. 51–55.
17. Tong J.B., Lu X., Liu C.C. et al. Fabrication of Micro-fine Spherical High Nb Containing Plasma Spheroidization TiAl Alloy Powder Based on Reaction Synthesis and RF // *Powder Technology*. 2015. Vol. 283. P. 9–15. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.04.062.
18. Goncharov I.S., Razumov N.G., Silin A.O. et al. Synthesis of Nb-based powder alloy by mechanical alloying and plasma spheroidization processes for additive manufacturing // *Materials Letters*. 2019. Vol. 245. P. 188–191.
19. Sheng Y.W., Guo Z.M., Hao J.J. et al. Preparation of micro-spherical titanium powder by RF plasma // *Rare metal materials and engineering*. 2013. Vol. 42. No. 6. P. 1291–1297.
20. Zhang H.B., Bai L.Y., Hu P. et al. Single-step pathway for the synthesis of tungsten nanosized powders by RF induction thermal plasma // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 31. P. 33–38.
21. Князев А.Е., Востриков А.В. Рассев порошков в аддитивном и гранульном производствах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.11.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.
22. Liu X.-P., Wang K.-S., Hu P. et al. Spheroidization of molybdenum powder by radio frequency thermal plasma // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2015. Vol. 22. No. 11. P. 1212–1218. DOI: 10.1007/s12613-015-1187-7.
23. Saheb N. Spark plasma and microwave sintering of Al6061 and Al2124 alloys // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2013. Vol. 20. No. 2. P. 152–159.
24. Lu X., Sun B., Zhao T.F. et al. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti–Mo alloys for dental applications // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2014. Vol. 21. No. 5. P. 479–486.
25. Kersten H., Rohde D., Berndt J. et al. Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 377–378. P. 585–591.
26. Belmonte M., Osendi M.I., Miranzo P. Modeling the effect of pulsing on the spark plasma sintering of silicon nitride materials // *Scripta Materialia*. 2011. Vol. 65. No. 3. P. 273–276.
27. Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S. et al. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009. Vol. 27. No. 1. P. 149–154.

28. Jiang X.L., Boulos M. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2000. Vol. 16. No. 1. P. 13–17.
29. Peiquan Z. Application and Processing Method of Molybdenum and Molybdenum Alloy // China Molybdenum Industry. 2000. Vol. 24. No. 5. P. 15–16.
30. Qiu S., Chen B., Xiang C. Preparation and Properties of Spherical Mo Powders by Plasma Rotating Electrode Process for Additive Manufacturing // Materials Science Forum. 2019. Vol. 993. P. 391–397. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.993.391.
31. Krasnov A.N. Theory, Technology and Properties of Powders Plasma Atomization of Tungsten // Translated from Poroshkovaya Metallurgiya. 1966. Vol. 38. No. 2. P. 1–5.
32. Li R., Qin M., Huang H. et al. Fabrication of fine-grained spherical tungsten powder by radio frequency (RF) inductively coupled plasma spheroidization combined with jet milling // Advanced Powder Technology. 2017. Vol. 28. No. 12. P. 3158–3163. DOI: 10.1016/j.apt.2017.09.019.
33. Qiu W.T., Li Z., Xiao Z. et al. Sphericizing tungsten particles by means of localized preferential oxidation and alkaline washing // Powder Technology. 2012. Vol. 228. P. 187–192.
34. Li B., Sun Z., Jin H. et al. Fabrication of homogeneous tungsten porous matrix using spherical tungsten powders prepared by thermal plasma spheroidization process // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2016. Vol. 59. P. 105–113.
35. Jiang X.L., Boulos M. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2006. Vol. 16. P. 13–17.
36. Károly Z., Szépvölgyi J. Plasma spheroidization of ceramic particles // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2005. Vol. 44. P. 221–224.
37. Способ сфероидизации порошка тугоплавкого материала: пат. № 2469817 Рос. Федерация; заявл. 27.06.11; опубл. 20.12.12.
38. Yu C.F., Zhou X., Wang D.Z. et al. Study on the RF inductively coupled plasma spheroidization of refractory W and W–Ta alloy powders // Plasma Sources Science and Technology. 2018. Vol. 20. No. 1. Art. 014019.
39. Tan Zh., Wu X., Wang Y. et al. In situ synthesis of spherical W–Mo alloy powder for additive manufacturing by spray granulation combined with thermal plasma spheroidization // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2021. Vol. 95. No. 9. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105460.
40. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // Intermetallics. 2011. Vol. 19. P. 698–706. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.01.004.
41. Senkov O.N., Senkova S.V., Meisenkothen F. et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy // Journal of Materials Science. 2012. Vol. 47. P. 4062–4074. DOI: 10.1007/s10853-012-6260-2.
42. Liu B., Duan H., Li L. et al. Microstructure and mechanical properties of ultra-hard spherical refractory high-entropy alloy powders fabricated by plasma spheroidization // Powder Technology. 2021. Vol. 382. P. 550–555.
43. Park J.-M., Kang J.-W., Lee W.-H. et al. Preparation of spherical WTaMoNbV refractory high entropy alloy powder by inductively-coupled thermal plasma // Materials Letters. 2019. Vol. 255. Art. 126513. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126513.
44. Lee W.-H., Park K.B., Yi K.-W. et al. Synthesis of Spherical V–Nb–Mo–Ta–W High-Entropy Alloy Powder Using Hydrogen Embrittlement and Spheroidization by Thermal Plasma // Metals. 2019. Vol. 9. P. 1296–1312. DOI: 10.3390/met9121296.
45. The method of rare refractory metal of a kind of laser spheroidization and the non-spherical powder of carbide alloy: pat. CN 101602107; filed 16.12.09; publ. 16.11.11.
46. A kind of nodularization MMC composite coating material and its laser cladding method: pat. CN 109943845, filed 28.06.19; publ. 14.05.21.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intellekt i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Kablov E.N. Present and future of additive technologies. *Metally of Evrazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
4. Wohlers T. Wohlers Report 2014: Additive Manufacturing and 3D Printing State of the Industry. *Annual Worldwide Progress Report*. Wohlers Associates Inc., 2014, 275 p.
5. Uriondo A., Esperon-Miguez M., Perinpanayagam S. The present and future of additive manufacturing in the aerospace sector: A review of important aspects: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G. *Journal of Aerospace Engineering*, 2015, vol. 229, no. 11, pp. 2132–2147.
6. Zlenko M.A., Popovich A.A., Mutylina I.N. *Additive technologies in mechanical engineering*. St. Petersburg: Publ. House of Polytechnic Univ., 2013, 222 p.
7. Lopatin A.N., Zverkov I.D. Shaping molding tools production for composite parts by means of additive technologies. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 53–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-53-59.
8. Frazier W.E. Metal Additive Manufacturing: A Review. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, vol. 23, no. 6, pp. 1917–1928.
9. Chekhovich A. *Technology of selective laser melting*. Available at: <https://blog.iqb.ru/slm-technology> (accessed: August 27, 2021).
10. Dudikhin D.V. *Plasma spheroidization of metal powders for additive technologies*. Tomsk: Nat. research Tomsk Polytechnic Univ., 2018. 53 p.
11. Grigoriev A.V., Razumov N.G., Popovich A.A., Samokhin A.V. Plasma spheroidization of powders based on Nb–Si alloys obtained by mechanical alloying. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SpbGPU*, 2017, vol. 23, no. 1, pp. 247–255. DOI: 10.18721/JEST.230125.
12. Gao W., Zhang Y., Ramanujan D. et al. The status, challenges, and future of additive manufacturing in engineering. *Computer-Aided Design*, 2015, vol. 69, pp. 65–89.
13. Dovbysh V.M., Zabednov P.V., Zlenko M.A. Additive technologies and metal products. Available at: https://nami.ru/uploads/docs/centr_technology_docs/55a62fc89524bAT_metall.pdf (accessed: August 27, 2021).
14. Baskoro A.S., Supriadi S., Dharmanto. Review on Plasma Atomizer Technology for Metal Powder. *MATEC Web of Conferences*, 2019, vol. 269, pp. 1–9. DOI: 10.1051/mateconf/201926905004.
15. Rodionov A.I., Efimochkin I.Ju., Bujakina A.A., Letnikov M.N. Sphereidizatsiya of metal powders (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2016, no. S1, pp. 60–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-60-64.
16. Dudikhin D.V., Saprykin A.A. Methods for obtaining spherical powders for additive laser technologies. *Masters journal*, 2016, no. 1, pp. 51–55.
17. Tong J.B., Lu X., Liu C.C. et al. Fabrication of Micro-fine Spherical High Nb Containing Plasma Spheroidization TiAl Alloy Powder Based on Reaction Synthesis and RF. *Powder Technology*, 2015, vol. 283, pp. 9–15. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.04.062.
18. Goncharov I.S., Razumov N.G., Silin A.O. et al. Synthesis of Nb-based powder alloy by mechanical alloying and plasma spheroidization processes for additive manufacturing. *Materials Letters*, 2019, vol. 245, pp. 188–191.
19. Sheng Y.W., Guo Z.M., Hao J.J. et al. Preparation of micro-spherical titanium powder by RF plasma. *Rare metal materials and engineering*, 2013, vol. 42, no. 6, pp. 1291–1297.
20. Zhang H.B., Bai L.Y., Hu P. et al. Single-step pathway for the synthesis of tungsten nanosized powders by RF induction thermal plasma. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, vol. 31, pp. 33–38.
21. Knyazev A.E., Vostrikov A.V. Sieving of powders additive and powder manufacturings (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 22, 2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-11-20.

22. Liu X.-P., Wang K.-S., Hu P. et al. Spheroidization of molybdenum powder by radio frequency thermal plasma. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2015, vol. 22, no. 11, pp. 1212–1218. DOI: 10.1007/s12613-015-1187-7.
23. Saheb N. Spark plasma and microwave sintering of Al6061 and Al2124 alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2013, vol. 20, no. 2, pp. 152–159.
24. Lu X., Sun B., Zhao T.F. et al. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Ti-Mo alloys for dental applications. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2014, vol. 21, no. 5, pp. 479–486.
25. Kersten H., Rohde D., Berndt J. et al. Investigations on the energy influx at plasma processes by means of a simple thermal probe. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 377–378, pp. 585–591.
26. Belmonte M., Osendi M.I., Miranzo P. Modeling the effect of pulsing on the spark plasma sintering of silicon nitride materials. *Scripta Materialia*, 2011, vol. 65, no. 3, pp. 273–276.
27. Ryu T., Sohn H.Y., Hwang K.S. et al. Chemical vapor synthesis (CVS) of tungsten nanopowder in a thermal plasma reactor. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2009, vol. 27, no. 1, pp. 149–154.
28. Jiang X.L., Boulos M. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, vol. 16, no. 1, pp. 13–17.
29. Peiquan Z. Application and Processing Method of Molybdenum and Molybdenum Alloy. *China Molybdenum Industry*, 2000, vol. 24, no. 5, pp. 15–16.
30. Qiu S., Chen B., Xiang C. Preparation and Properties of Spherical Mo Powders by Plasma Rotating Electrode Process for Additive Manufacturing. *Materials Science Forum*, 2019, vol. 993, pp. 391–397. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.993.391.
31. Krasnov A.N. Theory, Technology and Properties of Powders Plasma Atomization of Tungsten. *Translated from Poroshkovaya Metallurgiya*, 1966, vol. 38, no. 2, pp. 1–5.
32. Li R., Qin M., Huang H. et al. Fabrication of fine-grained spherical tungsten powder by radio frequency (RF) inductively coupled plasma spheroidization combined with jet milling. *Advanced Powder Technology*, 2017, vol. 28, no. 12, pp. 3158–3163. DOI: 10.1016/j.apt.2017.09.019.
33. Qiu W.T., Li Z., Xiao Z. et al. Sphericizing tungsten particles by means of localized preferential oxidation and alkaline washing. *Powder Technology*, 2012, vol. 228, pp. 187–192.
34. Li B., Sun Z., Jin H. et al. Fabrication of homogeneous tungsten porous matrix using spherical tungsten powders prepared by thermal plasma spheroidization process. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, vol. 59, pp. 105–113.
35. Jiang X.L., Boulos M. Induction plasma spheroidization of tungsten and molybdenum powders. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2006, vol. 16, pp. 13–17.
36. Károlyi Z., Szépvölgyi J. Plasma spheroidization of ceramic particles. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2005, vol. 44, pp. 221–224.
37. *Method for spheroidization of refractory material powder*: pat. no. 2469817 Rus. Federation; filed 27.06.11; publ. 20.12.12.
38. Yu C.F., Zhou X., Wang D.Z. et al. Study on the RF inductively coupled plasma spheroidization of refractory W and W-Ta alloy powders. *Plasma Sources Science and Technology*, 2018, vol. 20, no. 1, art. 014019.
39. Tan Zh., Wu X., Wang Y. et al. In situ synthesis of spherical W-Mo alloy powder for additive manufacturing by spray granulation combined with thermal plasma spheroidization. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, vol. 95, no. 9. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105460.
40. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 2011, vol. 19, pp. 698–706. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.01.004.
41. Senkov O.N., Senkova S.V., Meisenkothen F. et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, pp. 4062–4074. DOI: 10.1007/s10853-012-6260-2.

42. Liu B., Duan H., Li L. et al. Microstructure and mechanical properties of ultra-hard spherical refractory high-entropy alloy powders fabricated by plasma spheroidization. *Powder Technology*, 2021, vol. 382, pp. 550–555.
43. Park J.-M., Kang J.-W., Lee W.-H. et al. Preparation of spherical WTaMoNbV refractory high entropy alloy powder by inductively-coupled thermal plasma. *Materials Letters*, 2019, vol. 255, art. 126513. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126513.
44. Lee W.-H., Park K.B., Yi K.-W. et al. Synthesis of Spherical V–Nb–Mo–Ta–W High-Entropy Alloy Powder Using Hydrogen Embrittlement and Spheroidization by Thermal Plasma. *Metals*, 2019, vol. 9, pp. 1296–1312. DOI: 10.3390/met9121296.
45. *The method of rare refractory metal of a kind of laser spheroidization and the non-spherical powder of carbide alloy*: pat. CN 101602107; filed 16.12.09; publ. 16.11.11.
46. *A kind of nodularization MMC composite coating material and its laser cladding method*: pat. CN 109943845, filed 28.06.19; publ. 14.05.21.

Информация об авторах

Бурковская Наталия Петровна, научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

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

Ефимочкин Иван Юрьевич, заместитель начальника лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Большакова Александра Николаевна, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Natalya P. Burkovskaya, Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

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

Ivan Yu. Efimochkin, Deputy Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexandra N. Bol'shakova, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.04.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.09.2022.

The article was submitted 04.04.2022; approved and accepted for publication after reviewing 01.09.2022.

Научная статья

УДК 678.84

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-113-131

**КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ:
СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (обзор)**А.М. Шестаков¹

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

Аннотация. Рассмотрены химические и физико-механические свойства керамики, полученной на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров. Отмечена высокая стойкость керамики к окислению, ползучести, кристаллизации и фазовому разделению до температур >1500 °С, а также повышенная хемостойкость в агрессивных средах. Уникальный комплекс свойств керамики обеспечивает ей широкий диапазон областей применения, в том числе в составе керамических композиционных материалов (волокна и матрицы), 3D-печати, защитных покрытиях и микрокомпонентах для электроники. Приведены перспективные области применения керамики и конкретные примеры ее использования в различных конструкциях в настоящее время.

Ключевые слова: карбонитрид кремния, керамика, кремнийорганические полимеры, механические свойства, микроструктура, оксикарбид кремния, пиролиз, применение, химические свойства

Для цитирования: Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: свойства и области применения (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-113-131.

Scientific article

**CERAMICS BASED ON ORGANOSILICON POLYMERS-PRECURSORS:
PROPERTIES AND APPLICATIONS (review)**А.М. Shestakov¹

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

Abstract. Considers the chemical, physical and mechanical properties of polymer-derived ceramics obtained on the basis of organosilicon polymers. High resistance of ceramics to oxidation, creep, crystallization and phase separation up to temperatures above 1500 °C, high chemical resistance in harsh environments are noted. The unique set of properties of ceramics provides it with a wide range of applications, including in the composition of ceramic matrix composites (fibers and matrices), in 3D printing, in protective coatings and microcomponents for electronics. Promising areas of application of ceramics and specific examples of its current use in various constructions are considered.

Keywords: silicon carbonitride, ceramics, organosilicon polymers, mechanical properties, microstructure, silicon oxycarbide, pyrolysis, application, chemical properties

For citation: Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: properties and applications (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-113-131.

Введение

Керамические композиционные материалы (ККМ) представляют отдельный класс квазипластичных керамических материалов, состоящих из углеродных волокон, включенных в объем керамической матрицы с относительно низкой прочностью связи на границе волокно/матрица. За счет слабого межфазного взаимодействия в сочетании с пористостью матрицы образуется композит, который отличается от иных конструкционных материалов рядом уникальных свойств. Так, его деформация при разрушении больше (на порядок), чем у монолитной керамики, а низкая плотность обеспечивает существенную весовую эффективность по сравнению с каким-либо другим конструкционным материалом, работающим при температурах >1000 °С.

Исследования ККМ, начавшиеся около 50 лет назад в ответ на все возрастающие требования космической отрасли, имеют важное значение при развитии данных материалов. Изделия с ограниченной продолжительностью работоспособности (теплозащита, сопла) разрабатываются в разных странах мира. В последние годы гражданская область применения ККМ становится движущей силой их развития, а свойства и процессы переработки материалов существенно улучшены при выходе керамических композитов на широкий рынок потребления [1–10].

В обзорах [11–13] представлена информация о типах и способах синтеза основных кремнийорганических полимеров, используемых в качестве прекурсоров керамики (PD-керамики), освещены процессы их формования и отверждения, а также рассмотрены типы применяемых функциональных наполнителей для полимеров. Показаны научные подходы и различные инструментальные методы исследования микроструктуры PD-керамики и ее влияние на комплекс свойств материала.

В данной работе подробно рассмотрены химические и физико-механические свойства PD-керамики, их связи со структурой и технологией получения полимера. Показаны уникальный комплекс свойств материалов и широкий диапазон областей их применения. Приведены конкретные примеры использования PD-керамики в настоящее время в различных изделиях.

Свойства PD-керамики

Химические свойства

Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров изначально разрабатывалась для применения в качестве высокотермостойких материалов, поэтому ее окислительная стойкость являлась основным предметом исследований.

Процесс окисления PD-керамических систем составов SiC, SiCO, SiCN и SiBCN подробно представлен в работе [14]. Для керамики, полученной при температурах, достаточных для полного удаления водорода из ее структуры, наблюдается параболический тип кинетических кривых окисления. По результатам исследований установлено формирование плотного и непрерывного оксидного слоя (без пузырей и трещин) и тонкого межфазного слоя на границе раздела керамика/оксид. Константы кинетических кривых окисления и энергии активации процесса найдены соответствующими таковым для чистых керамик SiC и Si₃N₄. В работе [15] изучена кинетика окисления аморфной SiCO-керамики, содержащей различное количество свободного углерода (от 0 до 60 % (по массе)), и установлено, что значения констант кинетических кривых окисления возрастают с увеличением количества свободного углерода в микроструктуре керамики. Данные результаты исследования позволяют предположить, что активность углерода в такой керамике, по-видимому, <1 . Проведенные калориметрические исследования теплоты растворения в расплаве оксида показывают, что SiCO-керамика обладает отрицательной энтальпией по сравнению с ее кристаллическими составляющими (карбидом кремния,

кристобалитом и графитом). Это соотносится с предположением о низкой активности (<1) свободного углерода в составе SiCO-керамики. Подобные результаты получены и для керамики состава SiCNO на основе олигоорганосилазанов, также имеющей отрицательную энтальпию [16]. Предположения, которые сделаны для объяснения высокой стабильности PD-керамики по сравнению с ее кристаллическими аналогами, указывают на влияние смешанных $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ -структур, разделяющих аморфные SiO_2 - и Si_3N_4 -кластеры (диоксид и нитрид кремния) и слои графена [17]. В случае с обогащенной углеродом SiCN-керамикой на основе олигосилилкарбодиимидов, в которой отсутствует смешанная связующая фаза [13], калориметрические исследования теплоты растворения показывают следующее: аморфная SiCN-керамика, полученная при температуре 1000–1100 °C, обладает малой положительной или близкой к нулю энтальпией по сравнению с ее кристаллическими составляющими – нитридом кремния, карбидом кремния (SiC) и графитом; энтальпия образования PD-керамики в существенной степени зависит от присутствия смешанных химических связей в ее структуре [18].

Исследования окислительной стойкости SiCN-керамики проводились также после введения в ее состав некоторых особых элементов. Исключительно низкие скорости окисления, первоначально полученные для данной керамики, могли быть недооценены по нескольким причинам, а именно из-за низкого объемного соотношения оксида и керамики, вязкого течения боросиликата и/или улетучивания оксида бора (B_2O_3). На самом деле с помощью недавних исследований установлены значения кинетических констант окисления, близкие к значениям для SiC и Si_3N_4 при температуре 1500 °C [19]. Добавление алюминия в SiCN(O)-керамику изменяет форму кинетической кривой окисления при температурах >1000 °C. Скорость окисления быстро снижается со временем вплоть до существенно малых значений. При температуре 1400 °C наблюдается параболический тип кинетической кривой окисления в течение >20 ч со значениями констант в ~ 10 раз меньше, чем для образцов керамики состава SiCN (без добавления алюминия). В работе [20] представлено исследование влияния добавки циркония на окислительную стойкость SiCN(O)-керамики. Для полученного материала (SiZrCN(O) -керамика) наблюдался параболический тип кривой окисления со значениями констант приблизительно вдвое меньше, чем для керамики состава SiCN. Низкие скорости окисления можно объяснить малой активностью углерода в цирконийсодержащей керамике.

Химическая стойкость аморфной PD-керамики состава SiCO, содержащей различные количества свободного углерода, исследована в работе [21]. Исследования проводились в сильнощелочных и сильноокислых растворах (например, во фтороводородной кислоте – HF). Керамика показала превосходную химическую стойкость, большую, чем у чистого кварцевого стекла (SiO_2), как в кислой, так и в щелочной среде. Это обусловлено характером химических связей (связь Si–C менее подвержена нуклеофильной атаке), высокой степенью неоднородности состава и наличием сети связанного углерода (либо связанного с атомами кремния, либо присутствующего в виде фазы свободного углерода), задерживающей локальный транспорт реагентов. При пиролизе при температурах >1200 °C SiCO-керамика подвергается фазовому разделению на SiO_2 , SiC и углерод, при этом ее химическая стойкость снижается так, что диоксид кремния может быть легко экстрагирован. В том случае если такую (разделенную на фазы) керамику подвергать длительному травлению в течение ~ 6 ч в высококонцентрированном растворе фтороводородной кислоты ($\sim 20\%$), то фаза SiO_2 может быть полностью удалена, что приведет к получению высокопористой керамики с удельной площадью поверхности пор до $700 \text{ м}^2/\text{г}$ и их удельным объемом до $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$ [18, 22].

Физико-механические свойства

Исторически сложилось так, что интерес к процессу получения керамики путем пиролиза полимеров вызван попытками получить керамические волокна с высокими физико-механическими характеристиками. В работе [23] показана принципиальная возможность получения SiC-волокон с прочностью при растяжении до 6,2 ГПа и модулем упругости 440 ГПа. Волокна марки Nicalon фирмы Nippon Carbon получены на основе поликарбосилана по процессу, представленному в данной работе. Первое поколение волокон Nicalon получали путем отверждения полимера-прекурсора на воздухе при температуре ~200 °С, что приводило к накоплению в их составе до 12 % (по массе) кислорода. Состав таких волокон можно описать формулой Si(O)C. Установлено, что наличие кислорода негативно сказывается на термостойкости и ползучести волокон. Действительно, кислород образует фазу SiCO в составе волокон, которая, разрушаясь при температурах >1200 °С, приводит к потере массы волокон, росту кристаллов SiC и деградации прочности [24]. Такие волокна при комнатной температуре обладают прочностью при растяжении до 3 ГПа и модулем упругости 200 ГПа. С целью снижения содержания кислорода и повышения термостойкости волокон найден новый способ отверждения полимера – ионизирующее излучение. Термостойкость при этом увеличена до 1350 °С, а значение модуля упругости – до 280 ГПа. Позже при тщательном контроле химического состава получены волокна почти стехиометрического состава (SiC) со свойствами, близкими к свойствам чистого карбида кремния. Такие волокна сохраняли свои характеристики до температуры ~1400 °С, их прочность при разрыве достигала 2,5 ГПа, а модуль упругости 400 ГПа. С целью увеличения термостойкости волокон Nicalon предложена модификация поликарбосилана алкоксидом титана [25], что привело к получению волокон состава SiTiCO с термостойкостью >1200 °С, прочностью при растяжении 3 ГПа и модулем упругости 220 ГПа (при комнатной температуре). В дальнейшем подобная концепция была реализована для алюминий- и цирконийсодержащих SiC-волокон. Следует отметить, что волокна состава SiAlCO имели прочность при растяжении 2,5 ГПа, модуль упругости 300 ГПа и сохраняли свои механические свойства до температуры 1900 °С [26–28].

Исследованы также волокна составов BN и SiBCN. Волокна состава SiBCN получены на основе олигоорганосилазана, модифицированного бором [29]. Они термически устойчивы при температуре до 1500 °С, их прочность при растяжении составляет 1,3 ГПа, а модуль упругости 170 ГПа. Волокна нитрида бора могут быть получены из полиметиламиноборазина в процессе его пиролиза при температуре 2000 °С и обладают прочностью 1,5 ГПа и модулем упругости 365 ГПа. Волокна состава SiAlON с прочностью до 1,75 ГПа получены пиролизом в токе NH₃ полиалюминийкарбосилана [30]. Механические свойства волокон различного состава представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Физико-механические свойства волокон,
полученных из керамообразующих полимеров-прекурсоров [18]**

Состав волокна	Тип полимера-прекурсора	Предел прочности при растяжении, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³
Si(O)C	Поликарбосилан	3	200	2,55
SiC	Поликарбосилан	2,5	400	3,05
SiTiCO	Полититаноккарбосилан	3	220	2,35
SiAlCO	Полиалюминийкарбосилан	3	300	3,0
SiBCN	Полиорганосилазан, модифицированный бором	1,3	170	–
BN	Полиметиламиноборазин	1,48	365	1,95
SiAlON	Полиалюминийкарбосилан (пиролиз в токе NH ₃)	1,75	–	2,6

Исследование физико-механических свойств объемных образцов PD-керамики, в отличие от волокон, обычно затруднено из-за сложности получения бездефектных образцов необходимых для испытания размеров. С целью получения таких образцов разработано два метода. Первый метод – порошковый, позволяет получать плотные, бездефектные, монокристаллические образцы PD-керамики путем прямого прессования и пиролиза частично сшитого полимера-прекурсора. Второй метод – жидкофазный, основан на отливке образцов либо из раствора (золь-гель процесс), либо из жидкого полимера, что позволяет получать небольшие монокристаллические образцы керамики в виде стержней или тонких пластинок, подходящих для исследования, например, прочности при изгибе и механики разрушения. Две такие керамические системы подробно исследованы в работах [31–35]: это керамика состава SiCO, полученная либо по золь-гель технологии, либо на основе силоксанового полимера, и SiCN-керамика, изготовленная либо из жидкого полиметилметилвинилсилана (фирм Ceraset и Kion Corporation), либо из иного олигоорганосилана. Для обеих керамических систем механические свойства определяли при разных температурах пиролиза, а исследование влияния химического состава подробно проводили только для SiCO-керамики. Некоторые полученные механические свойства представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства объемных образцов PD-керамики [18, 35, 36]

Состав керамики	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Трещиностойкость, МПа·√м
SiCN (фирма Ceraset)	1,85–2,16	82–140	1100	0,56–1,3
SiCN (VT50, фирма Hoechst AG)	1,95	105	88–146	2,1
Si(O)C (фирма Starfire Systems)	2,3–2,9	–	–	1,4–1,67
SiCO (золь-гель процесс)	1,7–2,28	57–113	70–900	0,57–0,77

Модуль упругости изменяется в широком диапазоне: для керамики состава SiCN – от 82 до 140 ГПа [35], для керамики состава SiCO – от 57 до 113 ГПа [36]. Такие значения модуля упругости существенно меньше значений модуля упругости кристаллических карбида и нитрида кремния (380 и 298 ГПа соответственно), что свидетельствует об открытой сетчатой структуре PD-керамики. Открытая аморфная структура SiCN- и SiCO-керамики приводит и к низким значениям ее плотности, находящимся в интервале от 1,85 до 2,35 г/см³, что подтверждено методом молекулярного моделирования [37]. Следует отметить, что модуль упругости и плотность керамики возрастают с увеличением температуры пиролиза благодаря повышению плотности сшивки в процессе удаления остаточного водорода, присутствующего в связях C–H. Влияние химического состава керамики на ее модуль упругости и плотность показано в работе [38]. Исследования проводили для SiCO-керамики, полученной по золь-гель технологии. Результаты исследований показали, что модуль упругости и плотность возрастают с повышением количества углерода, заключенного в сеть SiO₂ в виде связей Si–C.

Коэффициент Пуассона, полученный для некоторых типов PD-керамики, имеет довольно низкие значения. Так, для SiCN-керамики его значения находятся в диапазоне от 0,21 до 0,24, в то время как для SiCO-керамики он равен 0,11. Значение коэффициента Пуассона, равное 0,11, по-видимому, одно из самых низких значений, наблюдаемых для аморфных и поликристаллических керамик, которое можно объяснить низкой плотностью упаковки атомов и высокой степенью сшивки аморфной керамики оксикарбида кремния (SiCO) [18, 39].

Твердость по Виккерсу SiCO-керамики варьируется в диапазоне от 5 до 9 ГПа. Данный показатель возрастает с увеличением температуры пиролиза и повышением количества углерода, включенного в аморфный диоксид кремния. Подобное поведение характерно и для SiCN-керамики, однако ее твердость больше и находится в интервале от 8 до 15 ГПа. Для этой керамики характерна более плотная сеть ковалентных связей (высокая степень сшивки). В связи с низкой плотностью и наличием открытой сетчатой структуры аморфной SiCN- и SiCO-керамики механизм деформации под воздействием индентора определяется преимущественно объемным уплотнением, которое приводит к образованию трещин «герцевского» типа (конус Герца) вокруг точки действия индентора. Такое поведение, однако, менее выражено для системы SiCN, имеющей большую степень сшивки по сравнению с SiCO-керамикой. Увеличение температуры пиролиза как SiCO-, так и SiCN-керамики приводит к ее дегидрированию и повышению плотности сшивки, что в свою очередь приводит к снижению значения объемного уплотнения для деформационного механизма и возрастанию деформации сдвига. Изменение механизма деформации отвечает за наблюдаемый характер разрушения образцов керамики: от «аномального», с «герцевским» типом трещин (при низкой температуре пиролиза), до «нормального», с образованием радиальных и медианных трещин (при высокой температуре пиролиза). Значительное повышение твердости аморфной SiCN-керамики наблюдается при увеличении силы действия индентора на образец. Такое деформационное упрочнение может быть понятно, если принять во внимание тот факт, что прогрессирующая пластическая деформация, возникающая в образце при его уплотнении, с повышением нагрузки будет одновременно снижать способность деформированного материала к дальнейшему уплотнению [18, 39, 40].

Трещиностойкость исследована у ряда образцов PD-керамики составов SiCO и SiCN, полученных жидкофазным методом или с использованием порошковой технологии. Значения трещиностойкости находятся в диапазоне $0,56\text{--}3 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$ независимо от состава керамики. Высокие значения данной характеристики ($\sim(2\text{--}3) \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$) отмечены у керамики, полученной по порошковой технологии, и могут быть отнесены к сопротивлению материала прогрессирующему росту трещины, возникающему в связи с особенностями его микроструктуры, определяемой технологией получения. Трещиностойкость керамики, полученной жидкофазным методом, существенно меньше и находится в интервале от $0,56$ до $1,3 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$. Значение данной характеристики, равное $0,7 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$, получено для стехиометрической SiCO-керамики, изготовленной по золь-гель технологии, а значения от $0,56$ до $1,3 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$ наблюдались для бездефектной SiCN-керамики, полученной из жидкого полимера-прекурсора при температурах пиролиза от 800 до 1300°C соответственно [18, 39–41].

Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров обладает превосходным сопротивлением ползучести до температур 1300 и 1550°C для составов SiCO и SiBCN соответственно. Вязкость аморфной PD-керамики, по-видимому, то уникальное свойство, которое совершенно отличает этот материал от других типов керамики, известных до настоящего времени, а ее значение, как правило, на два или три порядка больше значения вязкости аморфного кремнезема и существенно больше наблюдаемых для «обычных» стекол значений. Показатель вязкости SiCN-керамики близок к показателю вязкости SiCO-керамики, однако вязкость SiBCN-керамики несколько больше. Значение температуры стеклования, равное 1350°C , получено для керамики состава $\text{SiO}_{1,39}\text{C}_{0,32}$, изготовленной по золь-гель технологии, путем экстраполирования вязкости к значениям, находящимся в интервале $10^{12}\text{--}10^{12,6} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Добавление алюминия в состав керамики приводит к снижению ее вязкости.

Вязкоупругое поведение SiCO-керамики предсказано на основании оценок внутреннего трения в материале, а позже подтверждено исследованиями напряжения при сжатии, проведенными при температурах $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Показано, что релаксация

протекает благодаря вязкому течению обогащенных кислородом структурных областей керамики с атомной организацией, подобной аморфному кремнезему, через каналы в сети графена. Пластическое поведение этих сложных наноструктурированных аморфных материалов является следствием передачи нагрузки от кремнезема, который обладает вязким течением в исследуемом температурном диапазоне, и сети графена. При снятии нагрузки энергия упругой деформации, сохраненная в графеновых областях, выполняет функцию движущей силы для восстановления деформации [18].

Применение PD-керамики

Физико-химические свойства PD-керамики, а также возможность использования различных методов формования изделий на ее основе определяют основные области применения керамики, такие как транспорт, энергетика, биомедицина, микро- и нано-электроника.

Керамические волокна

Керамические волокна являются первым успешным (в плане практического применения) примером использования керамообразующих полимеров как прекурсоров керамики. Ряд исследований в данной области позволил повысить физико-механические свойства волокон, что способствовало их применению в качестве наполнителей в композиционных материалах с керамической матрицей. Совершенствование методов изготовления волокон позволило уменьшить содержание кислорода в составе волокна с ~15 до <0,5 % (по массе), повысить термостойкость волокон и уровень их механических свойств (предел прочности при растяжении составил 2,6–3,3 ГПа). В работе [42] показано, что введение таких элементов, как бор и азот, в состав волокон стабилизирует их аморфную структуру до температуры ~1700 °С в инертной среде, сохраняя прочность при растяжении, равную прочности SiC-волокон с превосходящей при этом окислительной стойкостью и сопротивлением ползучести. Последние исследования [43, 44] направлены на получение волокон нитрида бора и SiCN-волокон, содержащих многослойные углеродные нанотрубки. Так, добавление ~1 % (по массе) углеродных нанотрубок приводит к возрастанию прочности при растяжении на 100 % исходных полимерных волокон и на 50 % волокон после пиролиза.

Поликарбосилан с добавкой алкоксида титана может быть использован для получения волокон, содержащих после термообработки на воздухе в поверхностном слое нанокристаллы диоксида титана (анатаз). Такие волокна обладают высокой фотокаталитической активностью, разрушая органические вещества и колиморфные бактерии при облучении УФ-излучением, и могут быть использованы в системах очистки водопроводной воды и сточных вод промышленных предприятий [18, 45].

Керамические композиционные материалы

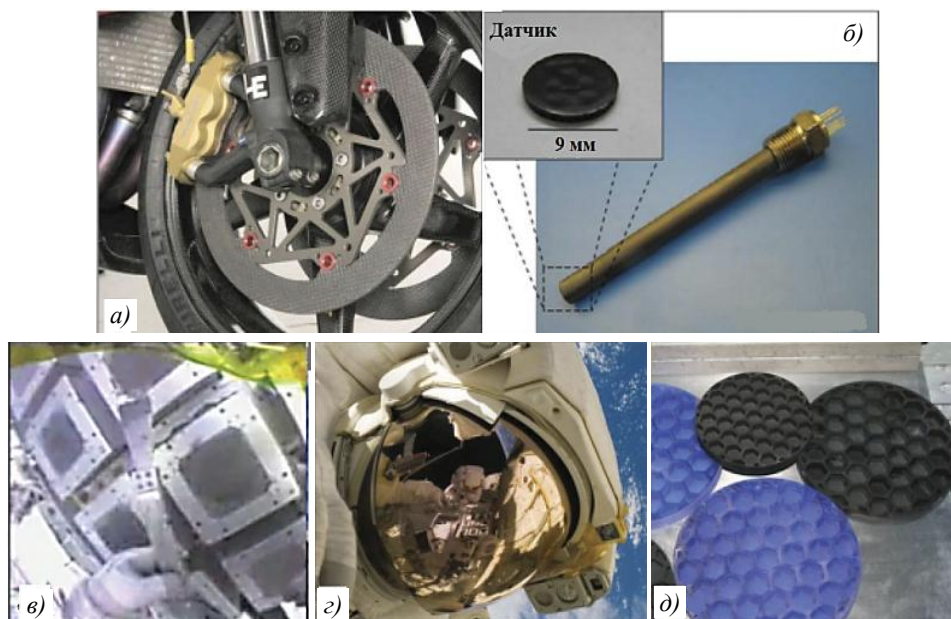
Керамообразующие полимеры в сочетании с порошковыми керамическими наполнителями могут использоваться для изготовления ККМ. Преимуществами технологии получения ККМ на основе керамообразующих полимеров (Polymer Infiltration and Pyrolysis – PIP) перед газофазной (Chemical Vapour Infiltration – CVI) и расплавной (Reactive Melt Infiltration – RMI) технологиями являются повышенная скорость и более низкие температуры процесса, простота реализации, меньшая стоимость используемого оборудования и возможность получать детали большой толщины (>5 см) и сложной конфигурации. Увеличение выхода PD-керамики в процессе пиролиза полимеров приводит к снижению количества циклов инфильтрации, необходимых для получения изделий с допустимой остаточной пористостью, при минимальной температуре

процесса $\sim 850^\circ\text{C}$. Изделия могут быть доведены до требуемой формы перед «уплотнением» и лишь немного обработаны в конце процесса при необходимости.

Так, в работах [46–48] описаны керамообразующие композиции на основе поликарбосилана и технология получения на их основе методом РІР квазипластичного керамического композита, а также исследованы его свойства. Образцы ККМ системы SiC_m/C_f получены путем пропитки углеродного наполнителя керамообразующими прекурсорами с последующим отверждением и пиролизом. Результаты проведения электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показали совместимость компонентов ККМ. Исследование изломов образцов из керамических композитов продемонстрировало, что на границе волокно/матрица наблюдается снижение образования микротрещин, зарождающихся в матрице, что увеличивает усилия деформации, которые затрачиваются на разрушение ККМ, и способствует повышению его прочности. Керамический композиционный материал имеет прочность при изгибе 150–200 МПа, плотность 1,8–2,0 г/см³ и термоокислительную стойкость при температуре до 1300 °С.

Ряд зарубежных компаний (ULTRAMet, Snecma, DuPont) активно занимается разработкой ККМ и их внедрением в конструкцию жидкостных ракетных двигателей малой тяги (ЖРД). Примером такого внедрения является разработка корпорацией EADS двигателя малой тяги (500 Н) European Apogee Motor, в котором камера сгорания и сопло сделаны единой конструкцией, обладающей малой массой и высоким значением удельного импульса, составляющим >325 с. Двигатель является основным для платформы AlphaBus.

В России Московским авиационным институтом совместно с АО «Композит» ведется активная разработка ЖРД малых тяг (200 и 500 Н) с камерами сгорания из ККМ состава SiC_m/C_f с рабочей температурой до 1600 °С. Повышение температуры продуктов сгорания и рабочей температуры стенки камеры сгорания при применении керамических композитов позволяет повысить значение удельного импульса двигателя – с ~ 302 до 326 с. Расчеты показывают, что повышение значения удельного импульса ЖРД малой тяги на 5 с увеличивает массу полезного груза на 7 кг для модельного геостационарного спутника массой 4800 кг, что эквивалентно продлению срока службы аппарата [49].



Примеры применения PD-керамики в различных конструкциях [18]

Представляет интерес и такая новая область применения PD-керамики, как детали тормозной системы мотоциклов, а также перспективы ее использования в тормозных системах легковых и грузовых автомобилей, поездов и самолетов. Керамические диски тормозной системы (см. рисунок, *a*), изготовленные на основе поликарбосилана (с добавлением порошка карбида кремния) и углеродных волокон, обеспечивают высокую весовую эффективность (больше на 60–70 %), имеют улучшенный коэффициент трения ($>0,5$) и показывают меньший износ по сравнению с металлом. Они также обеспечивают превосходное холодное трение, не подвержены воздействию влаги и устойчивы к снижению производительности в условиях высоких температур. Их производительность существенно больше, чем у более дорогих углерод-углеродных дисков, что наряду с общим снижением массы и улучшением тормозной способности повышает производительность и эффективность всего транспортного средства [18, 50].

Высокопористая керамика

Керамообразующие полимеры с успехом применяются для изготовления керамики, обладающей высокой объемной пористостью (до 70 % (объемн.)), так как могут быть переработаны различными способами, обеспечивающими получение керамических изделий с размером пор, варьирующимся от нанометров до нескольких миллиметров. Керамика с иерархической пористостью (с микро-, мезо- и макропорами) может быть получена в одну стадию наряду с высокопроницаемыми и высокоселективными мембранами. Такие характеристики пористых материалов, как удельная площадь поверхности или электропроводность, могут быть подобраны путем введения соответствующих наполнителей или изменения параметров технологического процесса изготовления материала. Травление PD-керамики фтороводородной кислотой (SiCO-керамики) либо газообразным хлором (керамики составов SiC и SiCN) способствует получению углеродных материалов с повышенной удельной площадью поверхности и высокой объемной микро- и мезопористостью. Пористая PD-керамика находит применение в качестве ударопоглощающих и теплозащитных материалов, адсорбирующих элементов, газоразделителей, а также предназначена для 3D-армирования композитов с металлической матрицей [18, 51].

Покрытия

Еще одной перспективной областью применения керамообразующих полимеров являются покрытия. Полимеры могут быть нанесены на субстраты (подложки) различной природы и разными способами, основанными на жидко- или парофазном осаждении. Кроме того, в керамические композиты могут быть введены различные наполнители с целью модификации их отдельных свойств, а также для достижения заданной толщины покрытия без дефектов и за одну стадию осаждения, при этом температура процесса должна быть максимально низкой во избежание разрушения субстрата. Особый интерес к низкотемпературному процессу вызван тем, что это экономически эффективный путь защиты металлических поверхностей от окисления, коррозии и механического износа. Химические реакции, протекающие на границе раздела фаз в процессе нанесения покрытия, могут даже улучшать его адгезию к металлу, однако при этом следует избегать образования хрупкой фазы. Покрытия, содержащие кластеры Si и C, активно разрабатываются в последнее время [52], поскольку представляют интерес для применения в оптоэлектронике.

Стойкие к окислению защитные покрытия наносят на углерод-углеродные композиты и углеродные волокна. В работе [53] показан пример получения однородного покрытия состава SiCN на углеродных волокнах, защищающего их от окисления и выполняющего функцию интерфазы в ККМ.

Пленки с контролируемой пористостью, полученные при добавлении наполнителей в прекерамический полимер, применяются в качестве носителей катализаторов и в биомедицинском оборудовании. Особый интерес к прекерамическим пленкам, получаемым при низких температурах ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), можно объяснить возможностью их нанесения на большие поверхности (например, вагоны поездов) и формирования прозрачных, бесцветных, устойчивых защитных покрытий, на которых отсутствуют следы чернил, маркеров, красок, различных пятен от грязи и т. д. и которые защищают поверхность от воздействия погодных факторов, коррозии и окисления [54].

Прекерамические полимеры, кроме того, могут успешно применяться в качестве связующих в монокристаллической керамике и ККМ. В этом случае использование наполнителей является также весьма перспективным решением для достижения требуемых свойств и микроструктуры керамической связующей фазы [18].

Микродетали

Получение керамических изделий микроразмера при применении порошковой технологии, т. е. путем прессования или с помощью метода литья под давлением микропорошков, ограничено стоимостью форм, а формование керамики в массе, как правило, не позволяет получать детали размером $<0,1\text{ мм}$. Использование керамообразующих полимеров, перерабатываемых различными методами литографии, позволяет изготавливать детали размером $<1\text{ мкм}$, при этом особое внимание в процессе их получения следует уделять уменьшению их усадки, возникающей в процессе пиролиза полимера, которая может являться причиной деформации изделия. Отличные термомеханические свойства PD-керамики, ее стойкость к окислению и коррозии дают возможность использовать микродетали на ее основе в «жестких» внешних условиях – при высокой температуре в окислительной среде. Микро- и наносистемы на основе PD-керамики находят применение в фотонике и пневматике, а также в качестве элементов электронагревателей (микровоспламенители или свечи накаливания). На рисунке, б представлена фотография, отражающая высокий уровень применения PD-керамики – коммерчески доступные датчики на ее основе, которые разработаны для контроля внешних условий работы турбин реактивных двигателей и турбогенераторов [18, 55].

3D-печать

Метод 3D-печати – удобный способ получения изделий со сложной структурой, поскольку обеспечивает реализацию тонкого дизайна благодаря системам автоматизированного проектирования и производства. В последнее время такая печать широко используется для получения изделий из PD-керамики с заданными структурой и пористостью. Среди различных способов 3D-печати для получения PD-керамики могут успешно применяться методы стереолитографии (SLA) и робокастинга (DIW), включая изготовление керамики составов SiC, SiCO и силикатной биокерамики.

В работе [56] представлено получение PD-керамики состава SiCO методом стереолитографии из кремнийорганических полимеров. Исходный полимер-прекурсор меркаптопропилметилсилоксан смешивали с винилметоксисилоксаном и фотоинициатором. После 3D-печати под действием УФ-излучения получены изделия со сложной структурой (спирали, микросетки, соты), которые были преобразованы в SiCO-керамику путем пиролиза при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона. Следует отметить, что изделия на основе SiCO-керамики, имеющие сотовую структуру, обладают высокой прочностью при сжатии ($\sim 163\text{ МПа}$) и термостойкостью (до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). В работе [57] показано, что изделия сложной геометрической формы на основе керамики состава SiBCN получали из кремнийорганических полимеров следующим образом. Рабочий

раствор приготавливали методом смешения полиборосилазана и фоточувствительных акриловых мономеров, 3D-печать выполняли при воздействии на раствор излучения с длиной волны 405 нм, а последующий пиролиз – при температуре ~1200 °C до получения SiBCN-керамики.

Методом 3D-печати авторами работы [58] получена пористая керамическая структура типа решетки кагомэ из полиметилсилсесквиоксана. Порошок полимера смешивали с изопропиловым спиртом для получения печатной пасты, а затем путем ее послойного нанесения изготавливали полимерную модель заданной геометрической формы, пиролиз которой привел к получению керамической формы состава SiCO.

В работе [59] представлено получение SiC-керамики методом робокастинга. Печатную пасту приготавливали путем растворения поликарбосилана в н-гексане, а SiC-керамику – путем последующего отверждения и пиролиза при температуре 200 и 1400 °C соответственно. Успешный пример получения микропористой SiCO-керамики методом робокастинга описан также в работе [60]. Полиметилсилсесквиоксан растворяли в изопропиловом спирте, а реологические свойства раствора корректировали добавлением порошка отвержденной силоксановой смолы. После отверждения и пиролиза в аргоне при температуре 1000 °C керамика состава SiCO имела пористую структуру и обладала прочностью при сжатии ~2,5 МПа. Интересен тот факт, что напечатанная полимерная модель лучше сохраняла форму при термообработке, обладала малой усадкой и меньшим количеством трещин при добавлении небольшого количества оксида графена [61].

Другие области применения PD-керамики

В работе [62] показано, что SiCN-керамика может использоваться в качестве материала для изготовления анодов литиевых аккумуляторов ввиду ее химической устойчивости в коррозионной среде, что позволяет защитить графит от расслоения в процессе заряда и разряда батареи. Эксперименты демонстрируют, что фаза SiCN активна в отношении интеркаляции лития, так как содержит свободно распределенный по объему углерод – путь перколяции лития и электронов. Таким образом, SiCN-фаза может выполнять функции как связующей фазы для графита, так и проводящей добавки в едином материале. Включение лития в твердую SiCN-фазу может быть достигнуто также по реакции лития с органосилазанами. При этом образуется новый тип керамики, подходящий для создания проводников ионов лития в батареях. Исследования, проведенные на керамике состава SiCO, не дают подобных положительных результатов.

Возможность применения смесевых композиций на основе керамообразующих полимеров с целью их последующей конверсии в PD-керамику методом *in situ* в процессе эксплуатации материала реализована в разработках компаний Alliant Techsystems, NASA JSC, GRC, MSFC, LRC и др. – например, пастообразный герметик для ремонта мелких трещин и сколов, которые возникают при разрушении углерод-углеродных композитов на передних кромках крыльев и носовой части космических аппаратов. В основе герметика – поликарбосилан (марки SMP-10 фирмы Starfire Systems) и наполнители, в частности порошок SiC. Процесс ремонта достаточно несложный и может осуществляться на орбите во время выхода космонавта в открытый космос. Герметик применяется в широком интервале температур (от 4 до 40 °C) с использованием специально разработанного шпателя и пистолета напрямую в открытом космосе. Он надежно прилипает к субстрату, на который наносится, и отверждается «по месту», а при возвращении аппарата в земную атмосферу образует керамику (когда температура достигает ~1650 °C) без усадки, трещин или вытекания. Применение герметизирующей системы успешно продемонстрировано при ремонте модельного повреждения во время

выхода в открытый космос (миссия космического шаттла STS-121). Теплозащитные плитки с модельным повреждением были отремонтированы на орбите (см. рисунок, в, г), а две контрольные плитки позже подвергнуты электродуговым испытаниям на оборудовании компании NASA. В результате не зафиксировано образования каких-либо трещин в герметизирующем материале [18].

Силоксановые каучуки испытывают в качестве связующих в тормозных колодках для замены традиционных фенольных смол. Предложены тормозные диски из ККМ, работающие при более высоких температурах, чем обычные чугунные диски, и обладающие большим коэффициентом трения. Силоксановые смолы, как показывают эксперименты, хорошо смачиваются различными компонентами, входящими в состав тормозных колодок (смазки, абразивы, поглотители тепла), что позволяет изготавливать их методом прессования. В общем случае тормозные колодки на основе силоксановых каучуков показывают превосходное трение по сравнению с традиционными органическими композициями, особенно в условиях высоких температур и энергий трения. Увеличение температуры пиролиза с 500 до 900 °C приводит к снижению коэффициента трения и повышению скорости износа. Керамообразующие полимеры-прекурсоры, модифицированные для изготовления узлов трения, разрабатываются компанией Starfire Systems (США). Они способствуют уменьшению износа колодок, улучшению холодного трения, снижению степени истирания и повышению тормозной способности. Покрытия на их основе наносят на традиционные тормозные колодки. В условиях интенсивного торможения материал превращается в керамику, образуя совместно с другими компонентами колодки композитную матрицу [63].

Оксид кремния (SiO_2) в сочетании с большим количеством наполнителей рассматривается как матричный материал для применения в нагревательных элементах, которые выдерживают температуры до 1300 °C – например, в свечах накаливания для дизельных двигателей. В работах [64, 65] показано, что изделия из PD-керамики дополняют пьезорезистивными датчиками температуры и давления. Проведены эксперименты по получению монолитных (бездефектных) материалов с использованием в качестве прекурсора жидкого олигоорганосилазана, пропитывающего «жертвенный» полимерный материал [18]. Это позволило получить макет керамического космического зеркала, который можно обрабатывать, используя удобные методы и оборудование с числовым программным управлением (см. рисунок, д).

Заключения

Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров (PD-керамики) – это особый класс материалов, получаемых посредством превращения керамообразующего полимера-прекурсора в керамику в процессе пиролиза. Анализ химических, физико-механических свойств и опыта применения такой керамики показал, что из всего многообразия ее составов следует выделить керамику составов SiO_2 и SiCN , получаемую пиролизом олигоорганосилоксанов и олигоорганосилазанов соответственно. Особенности этой керамики определяет ее структура, представляющая собой «твердый раствор» углерода (иногда в больших количествах) в оксиде кремния (IV) или нитриде кремния, который не может быть получен традиционными методами твердофазного синтеза или иными способами.

Первые исследования PD-керамики сфокусированы главным образом на объемных образцах или волокнах, предложенных в качестве конструкционных высокотемпературных материалов. В настоящее время все большее значение получает применение керамических нанопорошков и пористой PD-керамики с размером пор от нескольких микрон до нескольких нанометров в качестве носителей катализаторов, а также

для процессов жидко- и газофазного разделения. Кроме того, превращение полимера в керамику находится в основе РІР-процесса получения ККМ с широким спектром химических и физико-механических свойств. Возможно также получение PD-керамики в виде тонких пленок (для использования в оптоэлектронике) и толстых, твердых защитных покрытий, а возможности технологии 3D-печати, умноженные на возможности технологии PD-керамики, еще больше расширяют границы практического применения керамических материалов.

Задача будущих исследований – дальнейшее детальное выяснение необычной микроструктуры и физических свойств PD-керамики, которое требует особого междисциплинарного подхода с фундаментальными исследованиями в области химии, физики, материаловедения и инженерного искусства.

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

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Гращенков Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.Ст., Штапов В.В. Исследование термохимического воздействия потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. № 6. С. 70–81.
6. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. № 4. С. 7–11.
8. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2014. № 6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
9. 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.
10. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
11. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: способы получения и свойства (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
12. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: микроструктура и свойства (обзор). Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-21-33.

13. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: микроструктура и свойства (обзор). Часть 2 // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-22-32.
14. Chollon G. Oxidation Behaviour of Polymer-Derived Ceramics // *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications* / ed. by P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, H.-J. Kleebe. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010. P. 292–307.
15. Modena S., Sorarù G.D., Blum Y., Raj R. Passive Oxidation of an Effluent System: The Case of Polymer-Derived SiCO // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88. P. 339–345.
16. Morcos R.M., Navrotsky A., Varga T. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_w\text{C}_x\text{N}_y\text{O}_z$ Polymer-Like, Amorphous Ceramics Made from Organic Precursors // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 2391–2393.
17. Varga T., Navrotsky A., Moats J.L. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ Polymer-Like Amorphous Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 3213–3219.
18. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 1805–1837.
19. Butchereit E., Nickel K.G., Muller A. Precursor-Derived Si–B–C–N Ceramics: Oxidation Kinetics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. P. 2184–2188.
20. Saha A., Shah S.R., Raj R. Oxidation Behavior of SiCN–ZrO₂ Fiber Prepared from Alkoxide-Modified Silazane // *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. Vol. 87. P. 1556–1558.
21. Sorarù G.D., Modena S., Guadagnino E. et al. Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85. P. 1529–1536.
22. Pena-Alonso R., Mariotto G., Gervais C. et al. New Insights on the High-Temperature Nanostructure Evolution of SiCO and B-Doped SiBOC Polymer-Derived Glasses // *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19. P. 5694–5702.
23. Yajima S., Hayashi J., Omori M., Okamura K. Development of a Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength // *Nature*. 1976. Vol. 261. P. 683–685.
24. Hasegawa Y., Iimura M., Yajima S. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre. Part. 2. Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibres // *Journal of Materials Science*. 1980. Vol. 15. P. 720–728.
25. Yajima S., Iwai T., Yamamura T. et al. Synthesis of a Polytitanocarbosilane and its Conversion into Inorganic Compounds // *Journal of Materials Science*. 1981. Vol. 16. P. 1349–1355.
26. Ishikawa T., Kohtoku Y., Kumagawa K. et al. High-Strength, Alkali-Resistant Sintered SiC Fibre Stable up to 2200 °C // *Nature*. 1998. Vol. 391. P. 773–775.
27. Bunsell A.R., Piant A. A Review of the Development of Three Generations of Small Diameter Silicon Carbide Fibres // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. P. 823–839.
28. Шестаков А.М., Хасков М.А., Сорокин О.Ю. Неорганические волокна на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91.
29. Bernard S., Weinmann M., Gerstel P. et al. Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion // *Journal of Materials Chemistry*. 2005. Vol. 15. P. 289–299.
30. Sorarù G.D., Mercadini M., Dal Maschio R. et al. Si–Al–O–N Fibers from Polymeric Precursor: Synthesis, Structural, and Mechanical Characterization // *Journal of the American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. P. 2595–2600.
31. Sorarù G.D., Dallapiccola E., D’Andrea G. Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79. P. 2074–2080.
32. Renlund G.M., Prochazka S., Doremus R.H. Silicon Oxycarbide Glasses: Part II. Structure and Properties // *Journal of Materials Research*. 1991. Vol. 6. P. 2723–2734.
33. Nishimura T., Haug R., Bill J., Thurn G., Aldinger F. Mechanical and Thermal Properties of Si–C–N Material from Polyvinylsilazane // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. P. 5237–5241.

34. Janakiraman N., Aldinger F. Fabrication and Characterization of Fully Dense Si–C–N Ceramics from a Poly(ureamethylvinyl)Silazane Precursor // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. P. 163–173.
35. Shah S.R., Raj R. Mechanical Properties of a Fully Dense Polymer Derived Ceramic Made by a Novel Pressure Casting Process // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. P. 4093–4103.
36. Walter S., Sorarù G.D., Brequel H., Enzo S. Microstructural and Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 2389–2400.
37. Kroll P. Modelling and Simulation of Amorphous Silicon Oxycarbide // *Journal of Materials Chemistry*. 2003. Vol. 13. P. 1657–1668.
38. Rouxel T. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 3019–3039.
39. Moysan C., Riedel R., Harshe R. et al. Mechanical Characterization of a Polysiloxane-Derived SiOC Glass // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. P. 397–403.
40. Moraes K.V., Interrante L.V. Processing, Fracture Toughness, and Vickers Hardness of Allylhydridopolycarbosilane-Derived Silicon Carbide // *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86. P. 342–346.
41. Bauer A., Christ M., Zimmermann A., Aldinger F. Fracture Toughness of Amorphous Precursor-Derived Ceramics in the Silicon–Carbon–Nitrogen System // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. P. 2203–2207.
42. Bernard S., Weinmann M., Cornu D. et al. Preparation of High-Temperature Stable Si–B–C–N Fibers from Tailored Single Source Polyborosilazanes // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. P. 251–256.
43. Cornu D., Bernard S., Duperrier S. et al. Alkylaminoborazine-Based Precursors for the Preparation of Boron Nitride Fibers by the Polymer-Derived Ceramics (PDCs) Route // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. P. 111–121.
44. Kokott S., Heymann L., Motz G. Rheology and Processability of Multi-Walled Carbon Nanotubes-ABSE Polycarbosilazane Composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol. 28. P. 1015–1021.
45. Ishikawa T. Photocatalytic Fiber with Gradient Surface Structure Produced from a Polycarbosilane and its Applications // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2004. Vol. 1. P. 49–55.
46. Шестаков А.М., Минаков В.Т., Шве́ц Н.И. и др. Керамообразующие полимерные прекурсоры на основе поликарбосилана и диаллилбисфенола А // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. № 11. С. 1626–1635.
47. Минаков В.Т., Шве́ц Н.И., Зайцев Б.А. и др. Исследование влияния Роливсана на процесс получения керамической матрицы из поликарбосиланового прекурсора // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. № 2. С. 161–167.
48. Шестаков А.М., Шве́ц Н.И., Розененкова В.А., Хасков М.А. Керамообразующие композиции на основе поликарбосилана и модифицированных полиорганосилазанов // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 8. С. 1066–1073.
49. Воробьев А.Г., Боровик И.Н., Казеннов И.С. и др. Разработка жидкостных ракетных двигателей малой тяги с камерой сгорания из углерод-керамического композиционного материала // *Вестник МАИ*. 2010. Т. 17. № 3. С. 135–142.
50. Sherwood W.J. Composite Fabrication and CMCs // *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications* / ed. by P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, H.-J. Kleebe. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010. P. 326–340.
51. Yeon S.-H., Reddington P., Gogotsi Y. et al. Carbide-Derived-Carbons with Hierarchical Porosity from a Pre ceramic Polymer // *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 201–210.
52. Pivin J.C., Sendova-Vassileva M., Colombo P., Martucci A. Photoluminescence of Composite Ceramics Derived from Polysiloxanes and Polycarbosilanes by Ion Irradiation // *Materials Science and Engineering: B*. 2000. Vol. 69–70. P. 574–577.
53. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu. et al. The formation of Si–C–N interfacial coating on carbon fibers // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. P. 26046–26051.

54. Gadow R., Kern F. Liquid-Phase Coating of Carbon Fibers with Pre-Ceramic Polymer Precursors: Process and Applications // *Advanced Engineering Materials*. 2002. Vol. 4. P. 883–886.
55. Lim T.W., Son Y., Yang D.-Y. et al. Net Shape Manufacturing of Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures Using an Isotropic Shrinkage Method by Introducing Shrinkage Guiders // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2008. Vol. 5. P. 258–264.
56. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H. et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics // *Science*. 2016. Vol. 351. P. 58–62.
57. Li S., Duan W.Y., Zhao T. et al. The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. P. 4597–4603.
58. Zocca A., Gomes C.M., Staude A. et al. SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer // *Journal of Materials Research*. 2013. Vol. 28. P. 2243–2252.
59. Chen H., Wang X., Xue F. et al. 3D printing of SiC ceramic: Direct ink writing with a solution of preceramic polymers // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. P. 5294–5300.
60. Pierin G., Grotta C., Colombo P., Mattevi C. Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer // *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36. P. 1589–1594.
61. Fu Sh., Zhu M., Zhu Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview // *Journal of Advanced Ceramics*. 2019. Vol. 8. P. 457–478.
62. Liebau-Kunzmann V., Fasel C., Kolb R., Riedel R. Lithium Containing Silazanes as Precursors for SiCN: Li Ceramics – A Potential Material for Electrochemical Applications // *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. Vol. 26. P. 3897–3901.
63. Ferrari S., Orlandi M., Turani S. et al. Use of Polysiloxane Resins in Friction Materials // *Advances in Applied Ceramics*. 2009. Vol. 108. P. 461–467.
64. Ceramic Electric Resistor: pat. 5961888 US; filed 10.08.98; publ. 05.10.99.
65. Riedel R., Toma L., Janssen E. Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 920–924.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
3. Grashchenkov D.V. Strategy of development of non-metallic materials, metal composite materials and heat-shielding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Grashchenkov D.V., Evdokimov S.A., Zhestkov B.E., Solntsev S.St., Shtapov V.V. Research of thermochemical influence of the air plasma flow on high-temperature ceramic composite material. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. Kablov E.N., Nikiforov A.A., Demin S.A., Chesnokov D.V., Vinogradov S.S. Promising coatings for corrosion protection of carbon steels. *Stal*, 2016, no. 6, pp. 70–81.
6. Grashchenkov D.V., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. High-temperature metal-matrix composite materials reinforced with particles and fibers of refractory compounds. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-318-328.
7. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G. High-Temperature Structural Composite Materials Based on Glass and Ceramics for Advanced Aircraft Products. *Steklo i keramika*, 2012, no. 4, pp. 7–11.
8. Sorokin O.Yu., Grashchenkov D.V., Solntsev S.St., Evdokimov S.A. Ceramic composite materials with high oxidation resistance for the novel aircrafts (review). *Trudy VIAM*, 2014, no. 6, paper no. 8. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.

9. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St. Promising high-temperature ceramic composite materials. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 20–24.
10. Sorokin O.Yu. On the issue of the mechanism of interaction between carbon materials and Si melt (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
11. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: methods of preparation and properties (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 9. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
12. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: microstructure and properties (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2021, no. 8 (102), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-21-33.
13. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: microstructure and properties (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-22-32.
14. Chollon G. Oxidation Behaviour of Polymer-Derived Ceramics. *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications*. Eds. P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, H.-J. Kleebe. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010, pp. 292–307.
15. Modena S., Sorarù G.D., Blum Y., Raj R. Passive Oxidation of an Effluent System: The Case of Polymer-Derived SiCO. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, vol. 88, pp. 339–345.
16. Morcos R.M., Navrotsky A., Varga T. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_w\text{C}_x\text{N}_y\text{O}_z$ Polymer-Like, Amorphous Ceramics Made from Organic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, pp. 2391–2393.
17. Varga T., Navrotsky A., Moats J.L. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ Polymer-Like Amorphous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, pp. 3213–3219.
18. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, pp. 1805–1837.
19. Butcheret E., Nickel K.G., Muller A. Precursor-Derived Si–B–C–N Ceramics: Oxidation Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, pp. 2184–2188.
20. Saha A., Shah S.R., Raj R. Oxidation Behavior of SiCN–ZrO₂ Fiber Prepared from Alkoxide-Modified Silazane. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, vol. 87, pp. 1556–1558.
21. Sorarù G.D., Modena S., Guadagnino E. et al. Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, vol. 85, pp. 1529–1536.
22. Pena-Alonso R., Mariotto G., Gervais C. et al. New Insights on the High-Temperature Nanostructure Evolution of SiCO and B-Doped SiBOC Polymer-Derived Glasses. *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19, pp. 5694–5702.
23. Yajima S., Hayashi J., Omori M., Okamura K. Development of a Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength. *Nature*, 1976, vol. 261, pp. 683–685.
24. Hasegawa Y., Iimura M., Yajima S. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre. Part. 2. Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibres. *Journal of Materials Science*, 1980, vol. 15, pp. 720–728.
25. Yajima S., Iwai T., Yamamura T. et al. Synthesis of a Poly titanocarbosilane and its Conversion into Inorganic Compounds. *Journal of Materials Science*, 1981, vol. 16, pp. 1349–1355.
26. Ishikawa T., Kohtoku Y., Kumagawa K. et al. High-Strength, Alkali-Resistant Sintered SiC Fibre Stable up to 2200 °C. *Nature*, 1998, vol. 391, pp. 773–775.
27. Bunsell A.R., Piant A. A Review of the Development of Three Generations of Small Diameter Silicon Carbide Fibres. *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, pp. 823–839.
28. Shestakov A.M., Khaskov M.A., Sorokin O.Yu. Organosilicon polymer compounds based inorganic fibers for high-temperature composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 09. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91.

29. Bernard S., Weinmann M., Gerstel P. et al. Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, vol. 15, pp. 289–299.
30. Sorarù G.D., Mercadini M., Dal Maschio R. et al. Si–Al–O–N Fibers from Polymeric Precursor: Synthesis, Structural, and Mechanical Characterization. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, pp. 2595–2600.
31. Sorarù G.D., Dallapiccola E., D’Andrea G. Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, vol. 79, pp. 2074–2080.
32. Renlund G.M., Prochazka S., Doremus R.H. Silicon Oxycarbide Glasses: Part II. Structure and Properties. *Journal of Materials Research*, 1991, vol. 6, pp. 2723–2734.
33. Nishimura T., Haug R., Bill J., Thurn G., Aldinger F. Mechanical and Thermal Properties of Si–C–N Material from Polyvinylsilazane. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, pp. 5237–5241.
34. Janakiraman N., Aldinger F. Fabrication and Characterization of Fully Dense Si–C–N Ceramics from a Poly(ureamethylvinyl)Silazane Precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, pp. 163–173.
35. Shah S.R., Raj R. Mechanical Properties of a Fully Dense Polymer Derived Ceramic Made by a Novel Pressure Casting Process. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 4093–4103.
36. Walter S., Sorarù G.D., Brequel H., Enzo S. Microstructural and Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, vol. 22, pp. 2389–2400.
37. Kroll P. Modelling and Simulation of Amorphous Silicon Oxycarbide. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, vol. 13, pp. 1657–1668.
38. Rouxel T. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, pp. 3019–3039.
39. Moysan C., Riedel R., Harshe R. et al. Mechanical Characterization of a Polysiloxane-Derived SiOC Glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, pp. 397–403.
40. Moraes K.V., Interrante L.V. Processing, Fracture Toughness, and Vickers Hardness of Allylhydridopolycarbosilane-Derived Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, pp. 342–346.
41. Bauer A., Christ M., Zimmermann A., Aldinger F. Fracture Toughness of Amorphous Precursor-Derived Ceramics in the Silicon–Carbon–Nitrogen System. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, pp. 2203–2207.
42. Bernard S., Weinmann M., Cornu D. et al. Preparation of High-Temperature Stable Si–B–C–N Fibers from Tailored Single Source Polyborosilazanes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, pp. 251–256.
43. Cornu D., Bernard S., Duperrier S. et al. Alkylaminoborazine-Based Precursors for the Preparation of Boron Nitride Fibers by the Polymer-Derived Ceramics (PDCs) Route. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, pp. 111–121.
44. Kokott S., Heymann L., Motz G. Rheology and Processability of Multi-Walled Carbon Nanotubes-ABSE Polycarbosilazane Composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, pp. 1015–1021.
45. Ishikawa T. Photocatalytic Fiber with Gradient Surface Structure Produced from a Polycarbosilane and its Applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, vol. 1, pp. 49–55.
46. Shestakov A.M., Minakov V.T., Shvets N.I. et al. Ceramic-forming polymeric precursors based on polycarbosilane and diallylbisphenol A. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2014, vol. 87, no. 11, pp. 1626–1635.
47. Minakov V.T., Shvets N.I., Zaitsev B.A. et al. Study of the influence of Rolivsan on the process of obtaining a ceramic matrix from a polycarbosilane precursor. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2016, vol. 89, no. 2, pp. 161–167.
48. Shestakov A.M., Shvets N.I., Rozenenkova V.A., Khaskov M.A. Ceramic-forming compositions based on polycarbosilane and modified polyorganosilazanes. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2017, vol. 90, no. 8, pp. 1066–1073.

49. Vorobyov A.G., Borovik I.N., Kazennov I.S. et al. Development of liquid-propellant low-thrust rocket engines with a combustion chamber made of carbon-ceramic composite material. *Vestnik MAI*, 2010, vol. 17, no. 3, pp. 135–142.
50. Sherwood W.J. Composite Fabrication and CMCs. *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications*. Eds. P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, H.-J. Kleebe. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010, pp. 326–340.
51. Yeon S.-H., Reddington P., Gogotsi Y. et al. Carbide-Derived-Carbons with Hierarchical Porosity from a Preceramic Polymer. *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 201–210.
52. Pivin J.C., Sendova-Vassileva M., Colombo P., Martucci A. Photoluminescence of Composite Ceramics Derived from Polysiloxanes and Polycarbosilanes by Ion Irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, vol. 69–70, pp. 574–577.
53. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu. et al. The formation of Si–C–N interfacial coating on carbon fibers. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, pp. 26046–26051.
54. Gadow R., Kern F. Liquid-Phase Coating of Carbon Fibers with Pre-Ceramic Polymer Precursors: Process and Applications. *Advanced Engineering Materials*, 2002, vol. 4, pp. 883–886.
55. Lim T.W., Son Y., Yang D.-Y. et al. Net Shape Manufacturing of Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures Using an Isotropic Shrinkage Method by Introducing Shrinkage Guiders. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2008, vol. 5, pp. 258–264.
56. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H. et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 2016, vol. 351, pp. 58–62.
57. Li S., Duan W.Y., Zhao T. et al. The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 4597–4603.
58. Zocca A., Gomes C.M., Staude A. et al. SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer. *Journal of Materials Research*, 2013, vol. 28, pp. 2243–2252.
59. Chen H., Wang X., Xue F. et al. 3D printing of SiC ceramic: Direct ink writing with a solution of preceramic polymers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 5294–5300.
60. Pierin G., Grotta C., Colombo P., Mattevi C. Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, vol. 36, pp. 1589–1594.
61. Fu Sh., Zhu M., Zhu Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, vol. 8, pp. 457–478.
62. Liebau-Kunzmann V., Fasel C., Kolb R., Riedel R. Lithium Containing Silazanes as Precursors for SiCN: Li Ceramics – A Potential Material for Electrochemical Applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, pp. 3897–3901.
63. Ferrari S., Orlandi M., Turani S. et al. Use of Polysiloxane Resins in Friction Materials. *Advances in Applied Ceramics*, 2009, vol. 108, pp. 461–467.
64. *Ceramic Electric Resistor*: pat. 5961888 US; filed 10.08.98; publ. 05.10.99.
65. Riedel R., Toma L., Janssen E. Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, pp. 920–924.

Информация об авторах

Шестаков Алексей Михайлович, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Aleksey M. Shestakov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.09.2022.

The article was submitted 11.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 05.09.2022.

Научная статья

УДК 579.017.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-132-146

МЕТАБОЛИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ БАКТЕРИЙ В ОТНОШЕНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

В.Ю. Ермишев¹

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

Аннотация. Современные тенденции в различных отраслях промышленности направлены на использование в составе изделий конструкционных элементов, их покрытий и связующих неметаллических материалов. Молекулярная структура этой группы компонентов в своей основе содержит органические, элементоорганические, прямые или разветвленные углеродсодержащие полимеры, получаемые химическим синтезом из производных нефтепродуктов. Повсеместное применение такого рода материалов увеличивает суммарную площадь их соприкосновения с внешней средой, что приводит к постепенному разрушению как самого материала, так и всех элементов конструкций в целом. Рассмотрены биохимические механизмы биоразрушения и метаболической ассимиляции полиэтилентерефталата, поливинилол и олигомеров нейлона.

Ключевые слова: биодеструкция, бактериальные штаммы, ферментативные реакции, синтетические полимерные материалы, полиэтилентерефталат, поливиниловый спирт, нейлон

Для цитирования: Ермишев В.Ю. Метаболические возможности бактерий в отношении синтетических углеводородов, используемых в производстве неметаллических материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-132-146.

Scientific article

METABOLIC POSSIBILITIES OF BACTERIA WITH RESPECT TO SYNTHETIC HYDROCARBONS USED IN THE PRODUCTION OF NON-METALLIC MATERIALS (review)

V.Yu. Ermishev¹

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

Abstract. Current trends in various industries are aimed at the use of structural elements, their coatings and binders of non-metallic materials. The molecular structure of this group of components is basically contains organic, organoelement, straight or branched carbon-containing polymers obtained by chemical synthesis from derivatives of petroleum products. The widespread use of such materials increases the total area of their contact with the external environment, which leads to the gradual destruction of both the material itself and all structural elements as a whole. The issues of biodegradation and metabolic assimilation of polyethylene terephthalate, polyvinyls and nylon oligomers are considered.

Keywords: biodegradation, bacterial strains, enzymatic reactions, synthetic polymer materials, polyethylene terephthalate, polyvinyl alcohol, nylon

For citation: Ermishev V.Yu. Metabolic possibilities of bacteria with respect to synthetic hydrocarbons used in the production of non-metallic materials (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-132-146.

Введение

Многообразие процессов жизнедеятельности у бактерий (как одноклеточных организмов) обусловлено структурно-функциональной организацией клетки, эволюционирующей в соответствии с молекулярным составом окружающей среды и климатическими условиями, которые преобладают в местах их обитания.

Для материалов, взаимодействующих с внешней средой, наиболее значимыми факторами являются климатическое и биологическое воздействия – как по отдельности, так и в комплексе [1, 2]. В настоящее время последствия климатического воздействия для многих типов неметаллических материалов хорошо описаны [3–5], поэтому в данном случае особый интерес представляют микроорганизмы как катализаторы первичных повреждений и дефектов материалов, возникших в результате воздействия климата.

Так, химическая природа гетерополимерных молекул подразумевает достаточно большое разнообразие структур мономеров и радикалов, составляющих полимерные цепи. При разрушении материалов так или иначе происходит деструкция в результате разрыва химических связей внутри полимера – например, за счет появления внешних акцепторов электронов в месте дефекта. В качестве акцепторов электронов может выступать не только вода или атмосферный кислород, но и молекулы самого полимера или соседних слоев материала, имеющих другие химические свойства. В результате таких процессов в месте дефекта могут появляться углеводородные олигомеры и мономеры. Такого рода структуры могут продолжать окисляться или восстанавливаться до полного распада на более простые соединения углерода, кислорода и азота или же стать источником углерода и энергии для метаболизма микроорганизмов.

С учетом относительно недавнего (по эволюционным меркам) появления в окружающей среде повышенных или токсических концентраций искусственно синтезированных полимеров и вытеснения ими привычных субстратов природного происхождения, микроорганизмы вынуждены модифицировать уже существующие ферментные системы и/или детерминирующие их гены и опероны для получения преимущества при выживании в данных условиях внешней среды. За последние десятилетия с развитием методов молекулярной биологии исследовано множество штаммов бактерий, способных утилизировать токсичные органические соединения. Такого рода фенотипы начали появляться в процессе направленной эволюции уже существовавших ранее видов как результат адаптации к тем существенным изменениям, которые произошли за последние 100 лет в их привычной среде обитания [6].

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

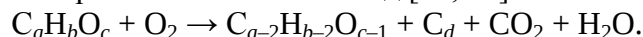
Биоразрушение материалов

Биоразрушению могут подвергаться различные металлические и неметаллические материалы. Биодеструкция – разрушение материала на молекулярном уровне под действием микроорганизмов, сопровождающееся уменьшением массы и объема физического объекта в целом [7, 8]. Микроорганизмы ответственны за разложение как природных, так и синтетических органических полимеров на составляющие их элементы с появлением в местах повреждений химических соединений, изначально не представленных в структуре материала [9]. В общем виде длительный процесс разрушения материалов в окружающей среде можно разделить на две фазы:

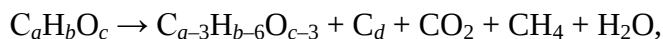
– абиотическое разрушение в результате воздействия факторов климата (механическое воздействие, температура, свет, химическая среда);

– биоразрушение как результат адгезии на материале, в том числе специфических микроорганизмов с особым типом метаболизма, способных использовать в качестве источника углерода и энергии органические молекулы из структуры материала или их производные (рис. 1) [8, 10, 11].

В зависимости от доступного акцептора электронов процесс утилизации органического соединения бактериями может иметь вид [10, 12]:



В том случае, если в окружающей атмосфере отсутствует кислород, формула принимает следующий вид [10, 12]:



где $C_aH_bO_c$ – формула органического соединения углерода; $C_{a-x}H_{b-x}O_{c-x}$ – формула остатка органического соединения углерода; C_d – биомасса (как форма углерода).

Предшествующее активному биоразрушению старение материала обусловлено факторами климата, важнейшими из которых являются температура и влажность [3, 13–15]. Нагрев изменяет физико-химические свойства составляющих полимерных композиций, увеличивая их реакционную способность [4], диффузию и сорбцию влаги [7, 16, 17], обеспечивая тем самым доступ окружающей биологической среды к молекулам материала. Протекание этих процессов в полимере начинается с поверхности и реализуется после проникновения в поверхностные слои материала окружающей его жидкой среды, представляющей собой растворы различных неорганических и органических веществ, с участием которой и происходит последующая биодеградация. Именно взаимодействие с окружающей средой является первой стадией комплекса химических, физико-химических и биологических воздействий, которым подвергается объект, вступающий в процесс биодеградации с участием бактерий [7, 16]. В зависимости от типа источника углерода, в материале или среде будут развиваться определенные сообщества микроорганизмов. Видовой состав такого микробного сообщества будет определяться, в том числе благодаря наличию у микроорганизмов ферментов с субстратной специфичностью, соответствующей представленному в среде (в материале) источнику углерода [11].

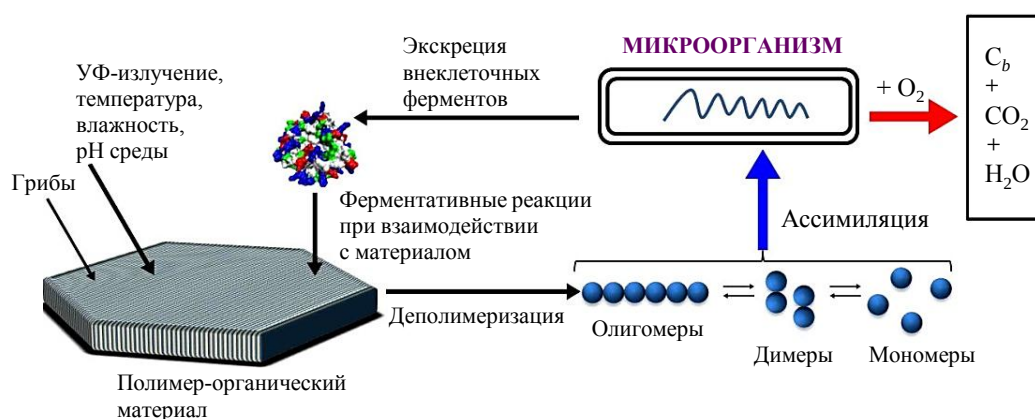


Рис. 1. Схема биоразрушения полимерных материалов

Биодеградация полиэтилентерефталата

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – синтетический полиэфирный материал, изготовленный из мономеров диэтилтерефталата и получаемый, например, при одностадийном синтезе из этиленгликоля и терефталевой кислоты (рис. 2). Благодаря своим физико-химическим свойствам он находит весьма широкое применение в изделиях типа пленок, листов и волокон [8, 18].

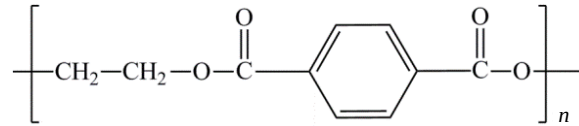


Рис. 2. Полиэтилентерефталат

Наличие ароматических компонентов с эфирными связями в составе мономера делает ПЭТФ, по сути, инертным полимером, устойчивым к биоразрушению [19].

Тем не менее накопление ПЭТФ в окружающей среде – за более чем сорокалетнюю историю его использования в составе различных материалов – привело к появлению микроорганизмов, способных к гидролизу ПЭТФ, и использованию его мономеров в качестве источника углерода. Анализ микробных сообществ различных географических локаций показал, что наибольшее количество штаммов, обладающих способностью к утилизации ПЭТФ, принадлежат к трем типам бактерий – *Gamma*proteobacteria, *Firmicutes* и *Actinobacteria*. Среди них можно отметить бактерии родов: *Pseudomonas*, *Psychrobacter*, *Acidovorax*, *Ideonella*, *Bacillus*, *Rhodococcus* и *Thermobifida* [19–23]. Наиболее изученным с точки зрения разрушения ПЭТФ является штамм *Ideonella sakaiensis* 201-F6, для которого установлен путь деградации ПЭТФ, включая структуру и активность ключевых ферментов, участвующих в этом процессе [24–26].

На рис. 3 показана деструкция ПЭТФ с помощью штамма *Ideonella sakaiensis* 201-F6 и один из возможных, по-видимому, общих для многих протеобактерий вариантов ассимиляции продуктов гидролиза ПЭТФ – терефталевой кислоты и этиленгликоля [24, 27–32].

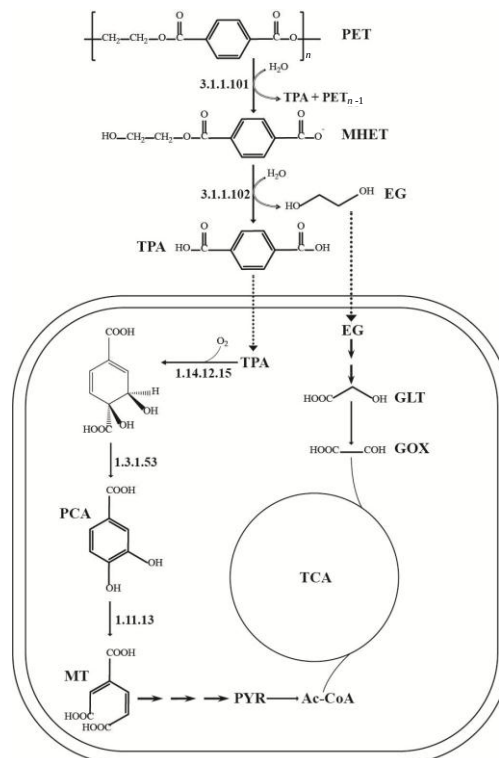


Рис. 3. Биоразрушение полиэтилентерефталата (ПЭТ – полиэтилентерефталат; МНЕТ – 4[(2-гидроксиэтокси)карбонил]бензоат; EG – этиленгликоль; ТРА – терефталевая кислота; РСА – протокатеховая кислота; МТ – 3-карбокси-цис-цис-муконат; GLT – гликолевая кислота; GOX – глиокселевая кислота; PYR – пируват; Ас-СoА – ацетилкоэнзим А; ТСА – цикл Кребса;► транспорт через мембрану клетки)

После адгезии клеток *Ideonella sakaiensis* 201-F6 на ПЭТФ-пленке, помещенной в соответствующую питательную среду, происходит экскреция во внеклеточную среду фермента поли(этилентерефталат)гидролазы (ЕС 3.1.1.101), гидролизующего ПЭТФ до моно(2-гидроксиэтил)терефталевой и терефталевой кислот. Основной продукт – моно(2-гидроксиэтил)терефталевая кислота гидролизуется моно(этилентерефталат)гидролазой (ЕС 3.1.1.102) до терефталевой кислоты и этиленгликоля в качестве побочного продукта реакции. Терефталевая кислота доставляется в клетку специализированным белком-транспортером и последовательно катаболизируется двумя ферментами: терефталат-1,2-диоксигеназой (ЕС 1.14.12.15) и 1,2-дигидрокси-3,5-циклогексадиен-1,4-дикарбоксилатдегидрогеназой (ЕС 1.3.1.53) – в протокатеховую кислоту. Специфическая 3,4-диоксигеназа (ЕС 1.11.13) расщепляет ароматическое кольцо протокатеховой кислоты с получением метаболического интермедиата 3-карбокси-цис-цис-муконата [24, 25]. Близкие по структуре и химическому составу интермедиаты образуются у некоторых протеобактерий при метаболизме бензоата и 1,2-дигидроксибензоата в результате декарбоксилирования 3,4-протокатехуат декарбоксилазой (ЕС 4.1.1.63) с преобразованием в катехол [29, 30]. В случае орто-окисления раскрытие бензольного кольца катехола диоксигеназой формирует цис-цис-муконат [27–31].

Необходимо уточнить, что ПЭТФ-материал, использованный в эксперименте с культурой *Ideonella sakaiensis* 201-F6, имел очень низкую кристалличность (1,9 %), в то время как ПЭТФ, применяемый для изготовления, например, тары и упаковок, имеет кристалличность 30–40 %. Низкая кристалличность, очевидно, делает полимер гораздо более восприимчивым к биодegradации. Отметим, что основными сложностями при биоразложении бактериями синтетических полимеров, не подвергавшихся ранее длительному воздействию факторов климата, являются низкая биодоступность и нерастворимость полимера в воде, что ограничивает к нему доступ ферментов, участвующих в его разрушении [24, 33].

Биодegradация поливинилов

Начиная с 1920-х гг., полимеры на основе поливинила начали находить применение в производстве синтетических материалов, таких как волокна, пленки, связующие и клеи. Подобные материалы могут содержать в своей химической структуре один или несколько поливиниловых компонентов, среди которых поливинилацетат (ПВАц), поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилбутират (ПВБ) [6, 34].

Поливинилацетат получают при полимеризации винилацетат-мономера, который образуется из уксусной кислоты и этилена в последовательном процессе окисления этилена кислородом до уксусной кислоты. В зависимости от способа полимеризации можно получить ПВАц различной молекулярной массы и степени разветвленности полимерной цепи, изменяя таким способом показатели растворимости ПВАц в воде. Последнее обстоятельство имеет весьма важное значение с точки зрения биодеструкции поливинилов. Дальнейшая трансэтерификация ПВАц с метанолом в щелочных условиях приводит к гидролизу эфирной связи в ПВАц с образованием поливинилового спирта (рис. 4) [34, 35].

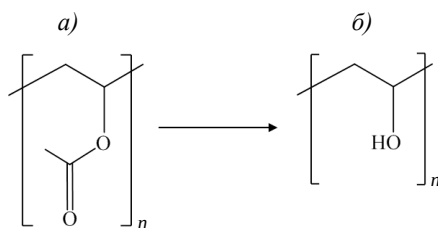


Рис. 4. Поливинилацетат (а) и поливиниловый спирт (б)

Поливиниловый спирт представляет собой водорастворимый синтетический полимер, который используется на целлюлозно-бумажных предприятиях, а также в сополимерах в качестве биоразлагаемого компонента. Это единственный ксенобиотик с полимерной углеродной цепью, который при высокой молекулярной массе может достаточно быстро поддаваться биологическому разложению без предварительного климатического воздействия [35, 36].

Хотя, с одной стороны, считается, что ПВС не токсичен для микроорганизмов, в окружающей среде достаточно сложно найти штаммы бактерий, ранее не контактировавшие с ПВС и при этом способные эффективно утилизировать ПВС в качестве единственного источника углерода. С другой стороны, поскольку водорастворимый ПВС не перерабатывается и не сжигается при попадании в окружающую среду, шанс выделить бактериальное сообщество или отдельные штаммы, утилизирующие ПВС в аэробных условиях, повышается (особенно в местах активного сброса в водные среды тех или иных поливинилсодержащих жидкостей и материалов) [36, 37].

Большинство штаммов протеобактерий, способных к утилизации ПВС, относятся к родам *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Alcaligenes* и *Bacillus*. Наиболее изученными с точки зрения биохимии процессов биодеструкции и метаболизма ПВС являются штаммы *Pseudomonas* 113P3, *Alcaligenes faecalis* KK314 и *Pseudomonas putida* sp. VM15A. На рис. 5 представлен предполагаемый механизм деструкции ПВС, полученный в ходе изучения указанных штаммов бактерий [38–41].

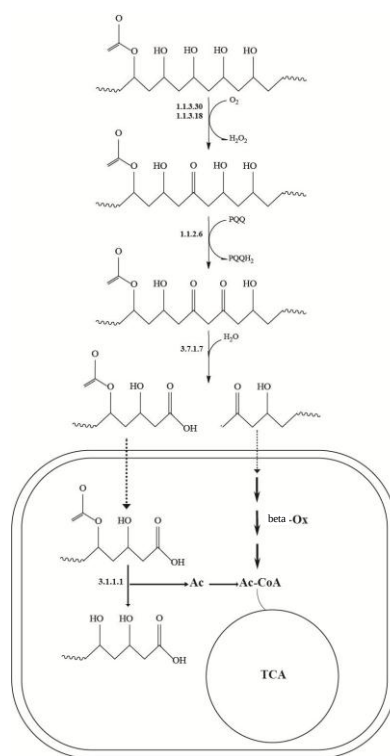


Рис. 5. Биодеструкция поливинилового спирта и предполагаемая ассимиляция продуктов гидролиза (PQQ – метоксантин; Ас – уксусная кислота; Ас-СоА – ацетилкоэнзим А; beta-Ox – β -окисление; ТСА – цикл ди- и трикарбоновых кислот; $\cdots$ ► транспорт через мембрану клетки)

Деградация ПВС с помощью бактерий протекает в два этапа. На первом этапе происходит деполимеризация крупного полимера на более короткие олигомеры, которые могут транспортироваться через клеточные мембраны. На втором этапе полученные

олигомеры и побочные продукты гидролиза включаются в метаболические процессы внутри клетки.

В олигомеризации ПВС предположительно могут участвовать несколько внеклеточных ферментов: оксидаза ПВС (ЕС 1.1.3.30), оксидоредуктаза вторичного спирта (ЕС 1.1.3.18), ПВС дегидрогеназа (ЕС 1.1.2.6) и β -дикетон гидролаза (ЕС 3.7.1.7). Фрагменты в основной цепи ПВС сначала преобразуются во многих местах ПВС оксидазой (ЕС 1.1.3.30) и оксидоредуктазой вторичного спирта (ЕС 1.1.3.18) в гидроксикетонные и 1,3-дикетонные структуры, в этих реакциях также участвует феррицитохром-с оксидоредуктаза (ЕС 1.1.2.6), в которой в качестве одного из кофакторов используется метаксантин как акцептор электронов. Затем β -дикетон гидролаза (ЕС 3.7.1.7) раскрывает полученные 1,3-дикетонные участки с образованием в местах гидролиза ацетогрупп. Ацетильные группы, все еще присутствующие в олигомерах ПВС, удаляются внутриклеточными ацетилэстеразами (ЕС 3.1.1.1), доставляющими уксусную кислоту в процессы клеточного метаболизма [42].

Биодеградация олигомеров нейлона-6

Нейлоны – это синтетические полиамиды, используемые для производства различных волокон и пластмасс. Впервые нейлон (нейлон-66) был коммерциализован в 1938 г. американской компанией DuPont [43]. С того самого времени этот тип полимеров находит применение во многих материалах. Например, благодаря своей высокой прочности, эластичности, химической и термической стойкости нейлоны применяют в производстве различных полимерных композиционных материалов. В зависимости от характеристик полимерного композита полиамиды могут формировать состав матрицы, выступать в качестве связующего или использоваться в наполнителе [44].

Основной объем производства синтетических полиамидов составляют два типа нейлонов: поли- ϵ -капроамид (нейлон-6) и полигексаметиленадипинамид (нейлон-66). Нейлон-6 получают способом полимеризации с раскрытием кольца 6-капролактама и получением 6-аминогексановой кислоты. Оставшиеся молекулы капролактама затем реагируют с 6-аминогексаноатом, образуя полимеры, содержащие мономеры с шестью атомами углерода (рис. 6, а). Нейлон-66 синтезируют поликонденсацией гексаметилендиамина и адипиновой кислоты с получением мономеров с двенадцатью атомами углерода в составе полимера (рис. 6, б) [45].

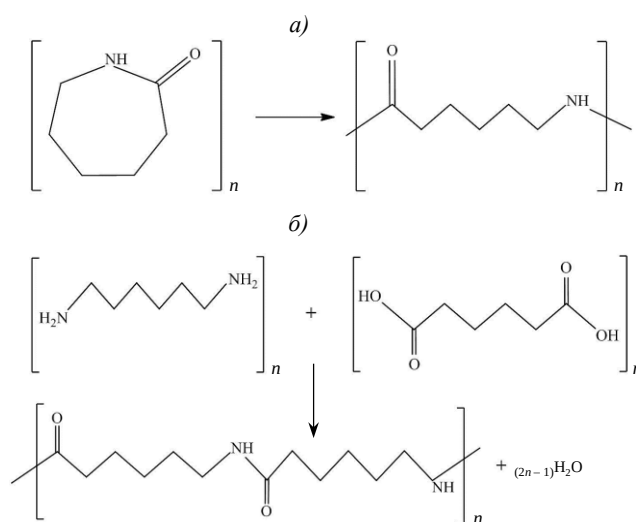


Рис. 6. Схема получения полимеров нейлона полимеризацией нейлона-6 (а) и нейлона-66 (б)

Основные предшественники промышленного синтеза нейлонов – 6-капролактама и адипиновая кислота – также являются синтетическими и образуют токсичные побочные продукты в процессе их производства. Кроме того, в процессе промышленной полимеризации 6-капролактама образуется несколько побочных продуктов, включая олигомеры 6-аминогексаноата, а также его линейные и циклические димерные формы.

Незаполимеризовавшийся 6-капролактама и упомянутые побочные продукты, имея хорошую растворимость в воде, зачастую, сбрасывались в окружающую среду в виде неочищенных промышленных стоков, быстро достигая там токсических концентраций. Например, микробная деградация 6-капролактама в активном иле была выявлена уже спустя 30 лет с момента начала промышленного производства нейлонов [45–47]. Несмотря на то что в последние годы активно разрабатываются способы экологичной переработки нейлонов, в том числе с использованием микроорганизмов, большинство нейлоновых отходов утилизируется путем сжигания или захоронения.

Полимерные формы нейлона-6 (в отличие, например, от нейлона-4) почти не подвержены разрушению микроорганизмами: известны лишь несколько штаммов грибов, способных относительно быстро (не менее нескольких недель) расти в минеральной среде с добавлением микроволокон нейлона [48]. Для бактерий более или менее достоверно установлен биохимический механизм деполимеризации олигомеров 6-аминогексановой кислоты, ее линейных и циклических димеров, а также утилизации исходных компонентов для синтеза нейлона – 6-капролактама и адипиновой кислоты (рис. 7) [49, 50].

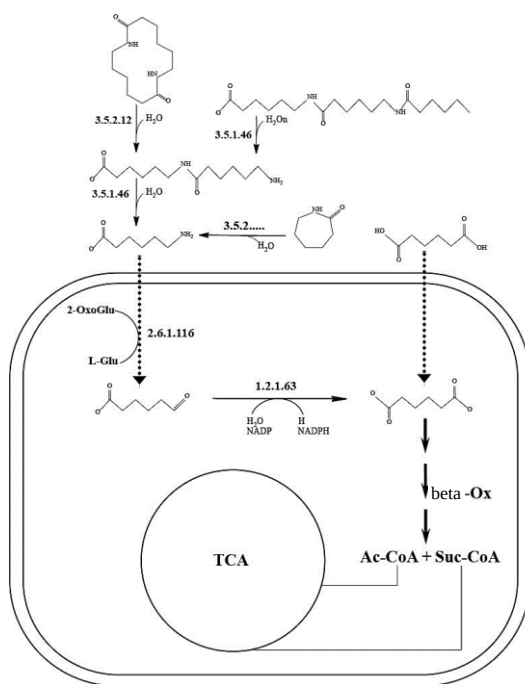


Рис. 7. Биодеструкция циклической и олигомерной формы нейлона-6 (2-OxoGlu – 2-оксоглутаровая кислота; L-Glu – глутаминовая кислота; NADP – никотинамиддинуклеотид фосфат; Ac-CoA – ацетилкоэнзим А; Suc-CoA – сукцинилкоэнзим А; beta-Ox – β -окисление; TCA – цикл ди- и трикарбоновых кислот;►транспорт через мембрану клетки)

Количество и видовое разнообразие штаммов, способных лучше утилизировать линейные мономеры, по-видимому, существенно больше тех, которые способны деградировать олигомерные, димерные и циклические формы 6-аминогексаноата. Этому обстоятельству также способствует возможность неферментативного гидролиза 6-капролактама с образованием мономера аминокaproновой кислоты.

Среди протеобактерий, способных в аэробных условиях ассимилировать продукты гидролиза 6-капролактама, следует отметить: *Alcaligenes faecalis*, *Arthrobacter citreus*, *Rhodococcus rhodochrous*, *Pseudomonas putida* [51]. В качестве модельных микроорганизмов, способных использовать олигомерные формы 6-аминогексановой кислоты как единственного источника углерода, известны штаммы *Arthrobacter* sp. KI72 и *Pseudomonas* sp. NK87 [52]. Микробная ассимиляция адипиновой кислоты была исследована при изучении *Acinetobacter baylyi* [53].

Деструкция циклических димеров и линейных олигомеров 6-аминогексановой кислоты происходит в две стадии с участием двух гидролаз. Внеклеточная 6-аминогексаноат гидролаза (ЕС 3.5.2.12) специфически гидролизует одну из двух амидных связей в циклическом димере 6-аминогексановой кислоты с образованием линейного димера. Далее с помощью сериновой экзогидролазы (ЕС 3.5.1.46) происходит гидролиз полученных на первой стадии димеров с образованием мономера 6-аминогексановой кислоты. Полученная таким образом аминокaproновая кислота (так же как и адипиновая кислота), вероятно, может транспортироваться внутрь клетки – например, с участием некоторых компонентов системы транспорта олигопептидов. Внутриклеточный метаболизм аминокaproновой кислоты происходит с участием трансаминазы (ЕС 2.6.1.116) и дегидрогеназы (ЕС 1.2.1.63) с получением адипиновой кислоты. Последняя, включаясь в последовательные реакции β -окисления, образует ключевые интермедиаты центрального метаболизма – сукцинил-коэнзим А и ацетил-коэнзим А [54].

Заключения

В обзоре относительно подробно рассмотрены лишь несколько примеров хорошо известных биохимических механизмов деструкции синтетических полимеров с участием бактерий. Большинство подобных экспериментов проводилось в лабораторных условиях на специально подобранных материалах с учетом их плотности, кристалличности, термостойкости и т. д., которые погружались в соответствующую питательную среду для обеспечения длительного выживания культуры вблизи материала и беспрепятственной адгезии на его поверхности. Задачей этих фундаментальных исследований было выяснение структуры и функции ферментов, задействованных в разрушении материала, а также установление взаимосвязей с уровнем экспрессии и регуляции соответствующих генов бактерий, обеспечивающим возможность использовать в качестве источника углерода и энергии молекулы материала.

Основная сложность не лабораторной биодеструкции или утилизации многих твердых синтетических полимеров с участием бактерий или ферментных препаратов, полученных с их помощью, заключается в высоком уровне кристалличности и термостойкости, исключающем возможность проникновения достаточного количества воды и минеральных веществ внутрь структуры полимера. Следует также учитывать возможность включения биоцидных компонентов в материалы покрытий, исключающих адгезию и рост микроорганизмов на поверхности таких покрытий.

В последние годы актуальным направлением при разработке материалов является установление сроков эксплуатации и способов последующей утилизации: в зависимости от назначения в изделиях с небольшим сроком службы все большее применение находят биоразлагаемые полимеры. В то же время, например, в авиации, где сроки эксплуатации изделий могут составлять десятки лет, большинство твердых полимерных материалов практически не подвержены биодеструкции (без учета длительных климатических воздействий) и, следовательно, не могут быть утилизированы как биоразлагаемые полимеры. Если же рассматривать биодеструкцию не как способ утилизации,

а как одну из причин сокращения срока службы материалов и конструкций, то в этой связи актуальным направлением исследований может быть оценка биостойкости материалов после ускоренных климатических испытаний, имитирующих воздействие комплекса климатических факторов, а также идентификация и молекулярно-генетические исследования бактериальных штаммов, участвующих в процессах биоразрушения.

Список источников

1. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Изучение микроорганизмов-деструкторов функциональных полимерных материалов в условиях имитации тропического климата // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-76-83.
2. Мовенко Д.А., Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М. Анализ биодеструкции поверхности материалов в системе охлаждающей воды нефтехимического предприятия // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-112-124.
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials. II. Development of methods for studying the early stages of aging // Russian metallurgy (Metally). 2020. Vol. 2020. No. 10. P. 1088–1094. DOI: 10.1134/S0036029520100110.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 1. С. 34–40.
5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
6. Staudinger H. Über Polymerisation // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1920. No. 53. P. 1081.
7. Иорданский А.Л., Заиков Г.Е., Берлин А.А. Диффузионная кинетика и гидролиз биоразлагаемых полимеров. Потеря массы и контроль высвобождения низкомолекулярных веществ // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 2. С. 2–11.
8. Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 9 (81). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.02.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
9. Focht D.D. Biodegradation // AccessScience. 2020. Vol. 27. P. 57–72. DOI: 10.1036/1097-8542.422025.
10. Lucas N., Bienaime C., Belloy C. et al. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques // Chemosphere. 2008. No. 4. P. 429. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.
11. Cappitelli F., Sorlini C. Microorganisms attack synthetic polymers in items Representing our cultural heritage // Applied and Environmental Microbiology. 2008. Vol. 74. No. 3. P. 564–569. DOI: 10.1128/AEM.01768-07.
12. Eskander S., Saleh H. Biodegradation: Process Mechanism // Environmental Science and Engineering. 2017. Vol. 8. No. 1. P. 1–31.
13. Старцев О.В., Мелетов В.П., Перов Б.В., Машинская Г.П. Исследование механизма старения органотекстолита в субтропическом климате // Механика композитных материалов 1986. № 3. С. 462–467.
14. Startsev O.V., Krotov A., Mashinskaya G. Climatic Ageing of Organic Fiber Reinforced Plastics: Water Effect // Journal Polymeric Material. 1997. Vol. 37. P. 161–171.
15. Startsev O.V. Structural Heterogeneity and Physical Properties of Climatic Aged Polymeric Composite Materials // EUROMECH 350: Proc. Conf. Image Analysis, Porous Materials and Physical Properties. 1996. P. 114–117.
16. Frisch H.L. Diffusion in polymers // Journal of Applied Polymer Science. 1970. No. 14. P. 1657.

17. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщенье конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
18. Chetna S., Madhuri S. Studies on biodegradation of polyethylene terephthalate: A synthetic polymer // *Journal of Microbiology and Biotechnology Research*. 2012. No. 2. P. 248–257. URL: <https://www.researchgate.net/publication/306202944> (дата обращения: 24.02.2022).
19. Sinha V., Patel M.R., Patel J.V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review // *Journal of Polymers and the Environment*. 2010. No. 18. P. 8–25. DOI: 10.1007/s10924-008-0106-7.
20. Sharon M., Sharon C. Studies on biodegradation of polyethylene terephthalate: a synthetic polymer // *Journal Microbiology and Biotechnology Research*. 2012. Vol. 2. P. 248–257. URL: <https://www.researchgate.net/publication/306202944> (дата обращения: 24.02.2022).
21. Ghosh S., Pal S., Ray S. Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics // *Environmental Science and Pollution Research (ESPR)*. 2013. Vol. 20. P. 4339–4355. DOI: 10.1007/s11356-013-1706.
22. Danso D., Schmeisser C., Chow J. et al. New insights into the function and global distribution of polyethylene terephthalate PET-degrading bacteria and enzymes in marine and terrestrial metagenomes // *Applied and Environmental Microbiology*. 2018. Vol. 84. P. 3–17. DOI: 10.1128/AEM.02773-17.
23. Zheng Y., Yanful E.K., Bassi A.S. A Review of Plastic Waste Biodegradation // *Critical Reviews in Biotechnology*. 2005. Vol. 25. P. 243–250. DOI: 10.1080/07388550500346359.
24. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T. et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) // *Science*. 2016. Vol. 353. P. 759–759.
25. Tourova T.P., Sokolova D.Sh., Nazina T.N. et al. Phylogenetic Diversity of Microbial Communities from the Surface of Polyethylene Terephthalate Materials Exposed to Different Water Environments // *Microbiology*. 2020. Vol. 89. No. 1. P. 96–106. DOI: 10.1134/S0026261720010154.
26. Liu C., Shi C., Zhu S. et al. Structural and functional characterization of polyethylene terephthalate hydrolase from *Ideonella sakaiensis* // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2019. Vol. 508. P. 289–294. DOI: 10.1016/j.bbrc.2018.11.148.
27. Loh K., Chua S. Ortho pathway of benzoate degradation in *Pseudomonas putida*: induction of meta pathway at high substrate concentrations // *Enzyme and Microbial Technology*. 2002. Vol. 30. P. 620–626. DOI: 10.1016/S0141-0229(02)00016-9.
28. Banerjee A., Ghoshal A. Phenol degradation by *Bacillus cereus*: Pathway and kinetic modeling // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. P. 5501–5507. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.018.
29. Grant D.J., Patel J.C. The non-oxidative decarboxylation of p-hydroxybenzoic acid, gentisic acid, protocatechuic acid and gallic acid by *Klebsiella aerogenes* (*Aerobacter aerogenes*) // *Antonie van Leeuwenhoek*. 1969. No. 35. P. 325–343. DOI: 10.1007/BF02219153.
30. Mpfu E., Chakraborty J., Suzuki-Minakuchi C. et al. Biotransformation of Monocyclic Phenolic Compounds by *Bacillus licheniformis* TAB7 // *Microorganisms*. 2019. Vol. 8. P. 1–12. DOI: 10.3390/microorganisms8010026.
31. Wilkes R.A., Aristilde L. Degradation and metabolism of synthetic plastics and associated products by *Pseudomonas* sp.: capabilities and challenges // *Journal of Applied Microbiology*. 2017. Vol. 123. P. 582–593. DOI: 10.1111/jam.13472.
32. Revitt D.M., Worrall P. Low temperature biodegradation of airport de-icing fluids // *Water Science and Technology*. 2003. Vol. 48. No. 9. P. 103–111.
33. Narancic T., Kevin E. Plastic waste as a global challenge: are biodegradable plastics the answer to the plastic waste problem // *Microbiology*. 2019. Vol. 165. P. 129–137. DOI: 10.1099/mic.0.000749.
34. Kricheldorf H.R., Nuyken O., Swift G. Handbook of polymer synthesis. Second edition. CRC Press, 2004. P. 97–124.
35. Premraj R., Mukesh D. Biodegradation of polymers // *Indian Journal of Biotechnology*. 2005. Vol. 4. P. 186–193.

36. Hu X., Mamoto R., Shimomura Y. et al. Cell surface structure enhancing uptake of polyvinyl alcohol (PVA) is induced by PVA in the PVA-utilizing *Sphingopyxis* sp. strain 113P3 // *Archives of Microbiology*. 2007. No. 188. P. 235–241. DOI: 10.1007/s00203-007-0239-4.
37. Kim M., Yoon M. Isolation of strains degrading poly(Vinyl alcohol) at high temperatures and their biodegradation ability // *Polymer Degradation and Stability*. 2010. No. 95. P. 89–93. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2009.09.014.
38. Hatanaka T., Kawahara T., Asahi N., Tsuji M. Effects of the structure of poly(vinylalcohol) on the dehydrogenation reaction by poly(vinyl alcohol) dehydrogenase from *Pseudomonas* sp. 113P3 // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 1995. No. 59. P. 1229–1231.
39. Matsumura S., Tomizawa N., Toki A. et al. Novel Poly(vinyl alcohol)-Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism // *Macromolecules*. 1999. Vol. 32. No. 23. P. 7753–7761. DOI: 10.1021/ma990727b.
40. Klomklang W., Tani A., Kimbara K. et al. Biochemical and molecular characterization of a periplasmic hydrolase for oxidized polyvinyl alcohol from *Sphingomonas* sp. strain 113P3 // *Microbiology*. 2005. Vol. 151. P. 1255–1262. DOI: 10.1099/mic.0.27655-0.
41. Shima M., Onishi S., Kato N., Sakazawa C. Pyrroloquinoline Quinone-Dependent Cytochrome Reduction in Polyvinyl Alcohol-Degrading *Pseudomonas* sp. Strain VM15C // *Applied and Environmental Microbiology*. 1989. Vol. 55. No. 2. P. 275–278. DOI: 10.1128/aem.55.2.275-278.1989.
42. Hu X., Kawai F. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation // *Applied and Environmental Microbiology*. 2009. Vol. 84. P. 227–237.
43. Welgos R.J. Polyamides, Plastics. 2nd ed. Allied Chemical Corporation in EPSE, 1975. Vol. 11. P. 445–476.
44. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2018. № 5. Ч. 1. С. 245–256.
45. Palmer R.J. Polyamides, Plastics // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2002. No. 3. P. 251. DOI: 10.1002/0471440264.pst251.
46. Iizuka H., Tanabe I., Fukumura T., Kato K. Taxonomic study on the ϵ -caprolactam-utilizing bacteria // *Journal of General Microbiology*, 1967. No. 13. P. 125–137.
47. Боронин А.М., Грищенко В.Г., Кулаков Л.А., Наумова Р.П. Характеристика плазмиды pBS271 контролирующей деградацию капролактама бактериями рода *Pseudomonas* // *Микробиология*. 1986. № 55 (2). С. 231.
48. Friedrich J., Zalar P., Mohorcic M. et al. Ability of fungi to degrade synthetic polymer nylon-6 // *Chemosphere*, 2007. No. 67. P. 2089–2095. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.038.
49. Kakudo S., Negoro S., Urabe I., Okada H. Nylon Oligomer Degradation Gene, nylC, on Plasmid pOAD2 from a *Flavobacterium* Strain Encodes Endo-Type 6-Aminohexanoate Oligomer Hydrolase: Purification and Characterization of the nylC Gene Product // *Applied and environmental microbiology*. 1993. Vol. 59. No. 11. P. 3978–3980. DOI: 10.1128/aem.59.11.3978-3980.1993.
50. Okada H., Negoro S., Kimura H., Nakamura S. Evolutionary adaptation of plasmid-encoded enzymes for degrading nylon oligomers // *Nature*. 1983. No. 306 (5939). P. 203–206. DOI: 10.1038/306203a0.
51. Baxi N., Shah A. Biological treatment of the components of solid oligomeric waste from a nylon-6 production plant // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2000. No. 16. P. 835–840. DOI: 10.1023/A:1008971216941.
52. Negoro S. Biodegradation of nylon Oligomers // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2000. No. 54. P. 461–466. DOI: 10.1007/s002530000434.
53. Parke D., Garcia M.A., Ornston L.N. Cloning and Genetic Characterization of dca Genes Required for Oxidation of Straight-Chain Dicarboxylic Acids in *Acinetobacter* sp. Strain ADP1 // *Applied and Environmental Microbiology*. 2001. Vol. 67. No. 10. DOI: 10.1128/AEM.67.10.4817-4827.2001.
54. Takehara I., Fujii T., Tanimoto Y. et al. Metabolic pathway of 6-aminohexanoate in the nylon oligomer-degrading bacterium *Arthrobacter* sp. KI72: identification of the enzymes responsible for the conversion of 6-aminohexanoate to adipate // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2018. No. 102. Vol. 2. P. 801–814. DOI: 10.1007/s00253-017-8657-y.

References

1. Krivushina A.A., Bobyrev T.V., Goryashnik Yu.S., Bukharev G.M. Study of microorganisms the destructors of functional polymeric materials exposed under conditions of tropical climate simulation. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 24, 2022). DOI: 10.18577/2307-60460-2019-0-7-76-83.
2. Movenko D.A., Laptev A.B., Golubev A.V., Kireev D.M. The analysis of the material surface biodegradation in the petrochemical plant cooling water system. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 12. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: September 24, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-112-124.
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials. II. Development of methods for studying the early stages of aging. *Russian metallurgy (Metally)*, 2020, vol. 2020, no. 10, pp. 1088–1094. DOI: 10.1134/S0036029520100110.
4. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of aviation composite materials. III. Significant factors of aging. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2011, no. 1, pp. 34–40.
5. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
6. Staudinger H. Über Polymerisation. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1920, no. 53, p. 1081.
7. Jordansky A.L., Zaikov G.E., Berlin A.A. Diffusion kinetics and hydrolysis biodegradable polymers. Mass loss and control of the release of low molecular weight substances. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 2–11.
8. Laptev A.B., Golubev A.V., Kireev D.M., Nikolaev E.V. To the question of biodegradation of polymeric materials in natural environments (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 9 (81), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 24, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107.
9. Focht D.D. Biodegradation. *AccessScience*, 2020, vol. 27, pp. 57–72. DOI: 10.1036/1097-8542.422025.
10. Lucas N., Bienaime C., Belloy C. et al. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 2008, no. 4, p. 429. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.
11. Cappitelli F., Sorlini C. Microorganisms attack synthetic polymers in items Representing our cultural heritage. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, vol. 74, no. 3, pp. 564–569. DOI: 10.1128/AEM.01768-07.
12. Eskander S., Saleh H. Biodegradation: Process Mechanism. *Environmental Science and Engineering*, 2017, vol. 8, no. 1, pp. 1–31.
13. Startsev O.V., Meletov V.P., Perov B.V., Mashinskaya G.P. Study of the mechanism of aging of organotextolite in a subtropical climate. *Mechanics of Composite Materials*, 1986, no. 3, pp. 462–467.
14. Startsev O.V., Krotov A., Mashinskaya G. Climatic Ageing of Organic Fiber Reinforced Plastics: Water Effect. *Journal Polymeric Material*, 1997, vol. 37, pp. 161–171.
15. Startsev O.V. Structural Heterogeneity and Physical Properties of Climatic Aged Polymeric Composite Materials. *EUROMECH 350: Proc. Conf. Image Analysis, Porous Materials and Physical Properties*, 1996, pp. 114–117.
16. Frisch H.L. Diffusion in polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1970, no. 14, pp. 1657.
17. Kablov E.N., Startsev V.O., Inozemtsev A.A. The moisture absorption of structurally similar samples from polymer composite materials in open climatic conditions with application of thermal spikes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
18. Chetna S., Madhuri S. Studies on biodegradation of polyethylene terephthalate: A synthetic polymer. *Journal of Microbiology and Biotechnology Research*, 2012, no. 2, pp. 248–257. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/306202944> (accessed: September 24, 2022).

19. Sinha V., Patel M.R., Patel J.V. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010, no. 18, pp. 8–25. DOI: 10.1007/s10924-008-0106-7.
20. Sharon M., Sharon C. Studies on biodegradation of polyethylene terephthalate: a synthetic polymer. *Journal Microbiology and Biotechnology Research*, 2012, vol. 2, pp. 248–257. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/306202944> (accessed: September 24, 2022).
21. Ghosh S., Pal S., Ray S. Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, vol. 20, pp. 4339–4355. DOI: 10.1007/s11356-013-1706.
22. Danso D., Schmeisser C., Chow J. et al. New insights into the function and global distribution of polyethylene terephthalate PET-degrading bacteria and enzymes in marine and terrestrial metagenomes. *Applied and Environmental Microbiology*, 2018, vol. 84, pp. 3–17. DOI: 10.1128/AEM.02773-17.
23. Zheng Y., Yanful E.K., Bassi A.S. A Review of Plastic Waste Biodegradation. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2005, vol. 25, pp. 243–250. DOI: 10.1080/07388550500346359.
24. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T. et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science*, 2016, vol. 353, pp. 759–759.
25. Tourova T.P., Sokolova D.Sh., Nazina T.N. et al. Phylogenetic Diversity of Microbial Communities from the Surface of Polyethylene Terephthalate Materials Exposed to Different Water Environments. *Microbiology*, 2020, vol. 89, no. 1, pp. 96–106. DOI: 10.1134/S0026261720010154.
26. Liu C., Shi C., Zhu S. et al. Structural and functional characterization of polyethylene terephthalate hydrolase from *Ideonella sakaiensis*. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2019, vol. 508, pp. 289–294. DOI: 10.1016/j.bbrc.2018.11.148.
27. Loh K., Chua S. Ortho pathway of benzoate degradation in *Pseudomonas putida*: induction of meta pathway at high substrate concentrations. *Enzyme and Microbial Technology*, 2002, vol. 30, pp. 620–626. DOI: 10.1016/S0141-0229(02)00016-9.
28. Banerjee A., Ghoshal A. Phenol degradation by *Bacillus cereus*: Pathway and kinetic modeling. *Bioresource Technology*, 2010, vol. 101, pp. 5501–5507. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.018.
29. Grant D.J., Patel J.C. The non-oxidative decarboxylation of p-hydroxybenzoic acid, gentisic acid, protocatechuic acid and gallic acid by *Klebsiella aerogenes* (*Aerobacter aerogenes*). *Antonie van Leeuwenhoek*, 1969, no. 35, pp. 325–343. DOI: 10.1007/BF02219153.
30. Mpofo E., Chakraborty J., Suzuki-Minakuchi C. et al. Biotransformation of Monocyclic Phenolic Compounds by *Bacillus licheniformis* TAB7. *Microorganisms*, 2019, vol. 8, pp. 1–12. DOI: 10.3390/microorganisms8010026.
31. Wilkes R.A., Aristilde L. Degradation and metabolism of synthetic plastics and associated products by *Pseudomonas* sp.: capabilities and challenges. *Journal of Applied Microbiology*, 2017, vol. 123, pp. 582–593. DOI: 10.1111/jam.13472.
32. Revitt D.M., Worrall P. Low temperature biodegradation of airport deicing fluids. *Water Science and Technology*, 2003, vol. 48, no. 9, pp. 103–111.
33. Narancic T., Kevin E. Plastic waste as a global challenge: are biodegradable plastics the answer to the plastic waste problem. *Microbiology*, 2019, vol. 165, pp. 129–137. DOI: 10.1099/mic.0.000749.
34. Kricheldorf H.R., Nuyken O., Swift G. *Handbook of polymer synthesis*. Second edition. CRC Press, 2004, pp. 97–124.
35. Premraj R., Mukesh D. Biodegradation of polymers. *Indian Journal of Biotechnology*, 2005, vol. 4, pp. 186–193.
36. Hu X., Mamoto R., Shimomura Y. et al. Cell surface structure enhancing uptake of polyvinyl alcohol (PVA) is induced by PVA in the PVA-utilizing *Sphingopyxis* sp. strain 113P3. *Archives of Microbiology*, 2007, no. 188, pp. 235–241. DOI: 10.1007/s00203-007-0239-4.
37. Kim M., Yoon M. Isolation of strains degrading poly(Vinyl alcohol) at high temperatures and their biodegradation ability. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, no. 95, pp. 89–93. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.09.014.
38. Hatanaka T., Kawahara T., Asahi N., Tsuji M. Effects of the structure of poly(vinylalcohol) on the dehydrogenation reaction by poly(vinyl alcohol) dehydrogenase from *Pseudomonas* sp. 113P3. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 1995, no. 59, pp. 1229–1231.

39. Matsumura S., Tomizawa N., Toki A. et al. Novel Poly(vinyl alcohol)-Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, no. 23, pp. 7753–7761. DOI: 10.1021/ma990727b.
40. Klomklang W., Tani A., Kimbara K. et al. Biochemical and molecular characterization of a periplasmic hydrolase for oxidized polyvinyl alcohol from *Sphingomonas* sp. strain 113P3. *Microbiology*, 2005, vol. 151, pp. 1255–1262. DOI: 10.1099/mic.0.27655-0.
41. Shimao M., Onishi S., Kato N., Sakazawa C. Pyrroloquinoline Quinone-Dependent Cytochrome Reduction in Polyvinyl Alcohol-Degrading *Pseudomonas* sp. Strain VM15C. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, vol. 55, no. 2, pp. 275–278. DOI: 10.1128/aem.55.2.275-278.1989.
42. Hu X., Kawai F. Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Applied and Environmental Microbiology*, 2009, vol. 84, pp. 227–237.
43. Welgos R.J. *Polyamides, Plastics*. 2nd ed. Allied Chemical Corporation in EPSE, 1975, vol. 11, pp. 445–476.
44. Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S. Modern polymer composite materials and their application. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy*, 2018, no. 5, part 1, pp. 245–256.
45. Palmer R.J. *Polyamides, Plastics. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2002, no. 3, p. 251. DOI: 10.1002/0471440264.pst251.
46. Iizuka H., Tanabe I., Fukumura T., Kato K. Taxonomic study on the ϵ -caprolactam-utilizing bacteria. *Journal of General Microbiology*, 1967, no. 13, pp. 125–137.
47. Boronin A.M., Grishchenkov V.G., Kulakov L.A., Naumova R.P. Characteristics of plasmid pBS271 controlling epsilon-caprolactam degradation by bacteria in the genus *Pseudomonas*. *Mikrobiologiya*, 1986, no. 55 (2), p. 231.
48. Friedrich J., Zalar P., Mohorcic M. et al. Ability of fungi to degrade synthetic polymer nylon-6. *Chemosphere*, 2007, no. 67, pp. 2089–2095. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.038.
49. Kakudo S., Negoro S., Urabe I., Okada H. Nylon Oligomer Degradation Gene, nylC, on Plasmid pOAD2 from a *Flavobacterium* Strain Encodes Endo-Type 6-Aminohexanoate Oligomer Hydrolase: Purification and Characterization of the nylC Gene Product. *Applied and environmental microbiology*, 1993, vol. 59, no. 11, pp. 3978–3980. DOI: 10.1128/aem.59.11.3978-3980.1993.
50. Okada H., Negoro S., Kimura H., Nakamura S. Evolutionary adaptation of plasmid-encoded enzymes for degrading nylon oligomers. *Nature*, 1983, no. 306 (5939), pp. 203–206. DOI: 10.1038/306203a0.
51. Baxi N., Shah A. Biological treatment of the components of solid oligomeric waste from a nylon-6 production plant. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2000, no. 16, pp. 835–840. DOI: 10.1023/A:1008971216941.
52. Negoro S. Biodegradation of nylon Oligomers. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000, no. 54, pp. 461–466. DOI: 10.1007/s002530000434.
53. Parke D., Garcia M.A., Ornston L.N. Cloning and Genetic Characterization of dca Genes Required for Oxidation of Straight-Chain Dicarboxylic Acids in *Acinetobacter* sp. Strain ADP1. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, vol. 67, no. 10. DOI: 10.1128/AEM.67.10.4817-4827.2001.
54. Takehara I., Fujii T., Tanimoto Y. et al. Metabolic pathway of 6-aminohexanoate in the nylon oligomer-degrading bacterium *Arthrobacter* sp. KI72: identification of the enzymes responsible for the conversion of 6-aminohexanoate to adipate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, no. 102, vol. 2, pp. 801–814. DOI: 10.1007/s00253-017-8657-y.

Информация об авторах

Ермишев Владимир Юрьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladimir Yu. Ermishev, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 16.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 26.08.2022.

The article was submitted 16.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 26.08.2022.

Научная статья

УДК 539.32:620.179.7

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-147-168

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ Часть 1. Анализ теоретических и экспериментальных результатов (обзор)

В.О. Старцев¹, А.М. Варданын¹

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

Аннотация. Изменение комплекса деформационно-прочностных показателей углепластиков при старении в реальных условиях эксплуатации сопровождается необратимым изменением их термического расширения. В первой части обзора рассмотрено действие температуры, термоциклов, влажности, солнечной радиации, механических нагрузок и других внешних факторов на коэффициенты линейного теплового расширения армирующих наполнителей, термореактивных полимеров и однонаправленных углепластиков в направлении армирования, в трансверсальном направлении и перпендикулярно плоскости армирования.

Ключевые слова: углеродное волокно, связующие, углепластик, коэффициент линейного теплового расширения, модуль упругости, прочность, термоциклы, влагонасыщение, пластификация, доотверждение, деструкция, микротрещины, старение, прочность

Для цитирования: Старцев В.О., Варданын А.М. Влияние внешних воздействий на коэффициент линейного теплового расширения углепластиков. Часть 1. Анализ теоретических и экспериментальных результатов (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-147-168.

Scientific article

INFLUENCE OF EXTERNAL INFLUENCES ON THE COEFFICIENT OF LINEAR THERMAL EXPANSION OF CARBON FIBER PLASTICS Part 1. Analysis of theoretical and experimental results (review)

V.O. Startsev¹, A.M. Vardanyan¹

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

Abstract. The change in the set of deformation-strength parameters of carbon fiber reinforced plastics during aging under real operating conditions is accompanied by an irreversible change in their thermal expansion. In the first part of the work, the effect of temperature, thermal cycles, humidity, solar radiation, mechanical loads and other external factors on the coefficients of linear thermal expansion of reinforcing fillers, thermosetting polymers, unidirectional carbon fiber in the reinforcement direction, in the transverse direction and perpendicular to the reinforcement plane is considered.

Keywords: carbon fiber, binders, carbon plastics, coefficient of linear thermal expansion, modulus of elasticity, strength, thermal cycles, moisture saturation, plasticization, post-curing, destruction, microcracks, aging, strength

For citation: Startsev V.O., Vardanyan A.M. Influence of external influences on the coefficient of linear thermal expansion of carbon fiber plastics. Part 1. Analysis of theoretical and experimental results (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-147-168.

Введение

Углепластики наряду со стеклопластиковыми, базальтопластиковыми, органоэластичными и другими полимерными композиционными материалами (ПКМ) на основе терморезистивных связующих [1] используются во многих отраслях машиностроения [2–4]. Конструктивные элементы, изготовленные из этих материалов, при эксплуатации подвергаются механическим нагрузкам, действию кислорода, химически активных газов и жидкостей, солнечному и радиационному облучению, температурно-влажностному циклированию. В результате таких воздействий происходит старение ПКМ – изменение комплекса деформационно-прочностных показателей R , ограничивающее возможность их дальнейшего применения [5, 6].

В научно-технической литературе накоплена обширная информация о коэффициентах сохранения механических показателей ПКМ – $k_R = (R/R_0)$, где R – пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_t , E_t), сжатии (σ_c , E_c), изгибе (σ_b , E_b) и межслойном сдвиге (τ , G), измеренные после различных сроков внешнего воздействия; R_0 – исходные значения соответствующих показателей. Авторы работы [7] в эпоксидном углепластике одной из первых разработок определили уменьшение значений σ_t на 49 % после 10 термоциклов от -50 до $+150$ °С в сухой атмосфере азота. Аналогичным образом [8] после 11 лет пребывания в условиях теплого влажного климата показатели k_R для углепластика марки КМУ-1 на основе эпоксифенольного связующего, измеренные при комнатной температуре, составили 0,6–0,9 от исходных значений, а при температуре измерений 200 °С уменьшились до 0,34–0,69. При использовании полимерных матриц с повышенной стойкостью к воздействию температуры и влаги старение ПКМ замедляется, однако показатели k_R для различных материалов достигали 0,7–0,8 от исходных значений после экспонирования в различных климатических зонах [9–11], в открытом космосе [12] и после радиационного облучения [13]. Существенное изменение показателей R обнаруживается после термообработки [14, 15], термовлажностного циклирования [16], действия статических и циклических механических нагрузок [17, 18].

Изменение показателей R для ПКМ при различных внешних воздействиях сопровождается изменением их коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) [7, 8, 12–15]. Этот показатель важен как для сохранения размерной стабильности конструктивных элементов, так и для выявления физико-химических и структурных превращений в полимерных матрицах и армирующих наполнителях. Современная экспериментальная техника (дилатометры, термомеханические анализаторы) позволяет измерять с высокой точностью характеристики термического расширения ПКМ в широком интервале температур, включающем стеклообразное и высокоэластическое состояние полимерных матриц [19, 20]. Однако взаимосвязь изменения значений КЛТР (ГОСТ 32618.2–2014, ГОСТ Р 57708–2017) с показателями R для ПКМ после действия различных агрессивных факторов изучена недостаточно, что и определяет цель данной работы. Основное внимание в ней направлено на особенности термического расширения углепластиков как представителей ПКМ, наиболее стойких к старению [6, 10].

КЛТР для полимерных матриц, наполнителей и ПКМ

Коэффициент линейного теплового расширения (α) определяется как относительное изменение линейных размеров тела, происходящее в результате изменения его температуры на 1 °С при постоянном давлении

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p, \quad (1)$$

где l – длина образца; T – температура.

Для анизотропных ПКМ КЛТР представляет собой тензор второго ранга

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

В наиболее удобном для анализа однонаправленном ПКМ его термическое расширение характеризуется тремя КЛТР:

- $\alpha_{11} = \alpha_1$ – в направлении, совпадающем с направлением волокон в плоскости армирования;
- $\alpha_{22} = \alpha_2$ – в трансверсальном направлении, т. е. перпендикулярно направлению волокон в плоскости армирования;
- $\alpha_{33} = \alpha_3$ – в направлении, перпендикулярном плоскости армирования.

Величины показателей α_1 , α_2 , α_3 зависят от значений КЛТР полимерных матриц (α_m) и армирующих углеродных волокон (α_f), их структуры, состава, объемного содержания и структуры армирования в углепластике [21]. Значения КЛТР типовых углеродных волокон и термореактивных полимерных матриц, измеренные при комнатной температуре, представлены в многочисленных литературных источниках (табл. 1), например в работах [21–25], и используются для моделирования показателей α_1 , α_2 , α_3 .

Для однонаправленных ПКМ в направлении армирования показатель α_1 выражается с хорошей точностью через показатели компонентов соотношением [7, 21, 24, 26]

$$\alpha_1 = \frac{E_{fL} \alpha_{fL} V_f + E_m \alpha_m V_m}{E_{fL} V_f + E_m V_m}, \quad (3)$$

где E – модуль упругости; V – объемное содержание; индексы f и m относятся к наполнителю и полимерной матрице соответственно; индекс L обозначает продольное направление волокна.

В трансверсальном направлении однонаправленных ПКМ показатель α_2 вычисляется с помощью микромеханической модели [26]

$$\alpha_2 = (\alpha_{fH} + \alpha_{fL} v_f) V_f + \alpha_m (1 + v_m) (1 - V_f) - \alpha_1 [v_f V_f + v_m (1 - V_f)], \quad (4)$$

где в дополнение к обозначениям соотношения (3) индекс H показывает трансверсальное направление; v – коэффициент Пуассона.

Другим распространенным вариантом нахождения показателя α_2 является соотношение

$$\alpha_2 = \alpha_{fH} \sqrt{V_f} + \alpha_m (1 - \sqrt{V_f}) \left(1 + V_f v_m \frac{E_{fL}}{E_m} \right). \quad (5)$$

Наряду с выражениями (4) и (5) используются и другие соотношения [24, 26–28] для расчета параметра α_2 , учитывающие анизотропию модулей упругости, коэффициентов Пуассона, объемное содержание компонентов и геометрическую форму пространственной упаковки волокон.

В направлении, перпендикулярном плоскости армирования, показатель α_3 вычисляется по формулам, аналогичным выражениям (4) и (5), с учетом замены E_{fL} на E_{fH} .

При использовании соотношений (3)–(5) обычно предполагается неизменность или незначительное изменение значений КЛТР для армирующих наполнителей [21, 29] в интервале температур эксплуатации ПКМ (табл. 1) [30–38].

Отрицательные значения α_{fL} для углеродных волокон, указанные в табл. 1, становятся положительными для α_{fH} и изменяются в пределах от $10 \cdot 10^{-6}$ до $26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [22, 24, 27, 29, 39]. Подобные результаты получены для волокна IM7 в работе [40]: при значениях $E_{fL} = 276 \text{ ГПа}$ и $E_{fH} = 19,5 \text{ ГПа}$ значения КЛТР соответственно равны $\alpha_{fL} = -0,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{fH} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица 1

**Значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР)
для армирующих волокон при комнатной температуре**

Волокна	Марка	Модуль упругости E , ГПа	КЛТР: $\alpha_f \cdot 10^6$, K^{-1}	Литературный источник
Углеродные	AS4	235	-0,40	[29]
	AS	235	-0,41	[21]
	HTS	237	-0,50	
	HMS	640	-0,58	
	Thornel 50	390	-0,68	
	T-300JB	230	-0,61	[30, 31, 32]
	ЛЖУ-35	373	-0,75	
	ЛУ-24П	350	-1,8	
	T300	230	-0,41	[33]
	T700S	230	-0,38	
	T800H	294	-0,56	
	T1100G	324	-0,50	
	M35J	343	-0,73	
Органические	M55J	540	-1,1	[21, 34, 35]
	Kevlar-49	112–131	-2,0	
	SVM	125–130	$\pm 1,0$	
Стекланные	Terlon	130–150	-2,0	[36, 37]
	E	72–81	4,9–6,0	
	C	68,9	6,3	
	R	85,5	3,3	
	A	68,9	7,3	
	AR	72–74	6,5	
Базальтовые	S	73–88	1,6–2,9	[36, 38]
	РБ 13-800-76	76–87	4,0	
Борные	AVCO	380–400	4,9	[21]

В отличие от параметра α_f показатели α_m для полимерных матриц существенно возрастают при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние [15, 27, 41–45]. Характерные примеры этой закономерности представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Сравнение значений коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР)
отвержденных термореактивных полимеров в стеклообразном состоянии
и при переходе в высокоэластическое состояние**

Полимер	Температура стеклования T_g , °C	КЛТР: $\alpha_m \cdot 10^6$, K^{-1}		Литературный источник
		$T < T_g$	$T > T_g$	
Углепластик JC-02A на основе DGEBA	120	75	40–118	[27]
Углепластик T700/JC-02A в трансверсальном направлении	120	45	45–70	
Ненасыщенный полиэфир Crystic 272	30	80–100	100–160	[41]
Стеклопластик E-glass/Crystic 272 в трансверсальном направлении	30	40–60	60–130	
Эпоксид на основе бисфенола А Epicote 828	100	50–60	60–120	
Стеклопластик E-glass/Epicote 828 в трансверсальном направлении	100	25–30	30–65	
Эпоксид DER 332 на основе DGEBA	89	60	180	[42]
Эпоксид DER 332 на основе DGEBA + 2 % (по массе) воды	62	59	140	
Эпоксидноволак D.E.R. 354	142	64	191	[43]
Эпоксидноволак D.E.N. 425	144	63	181	
Эпоксидноволак D.E.N. 431	166	62	175	
Эпоксидноволак D.E.N. 438	192	62	157	
Эпоксидноволак D.E.N. 425 + 2,47 % (по массе) воды	144	72	160	[44]
Эпоксидноволак ЭНФБ	140	75	117	[45]
Эпоксифенол 5-211Б	70	80	190	
Эпоксид ВСЭ-1212 в углепластике ВКУ-39 (перпендикулярно плоскости армирования)	158	70	190	[15]
Эпоксид ВСЭ-1212 в стеклопластике ВПС-48/7781 (перпендикулярно плоскости армирования)	170	60	180	
	181	32	50–250	

Изменение КЛТР углепластиков под воздействием внешних факторов

При анализе результатов влияния внешнего воздействия на свойства углепластиков и других ПКМ необходимо учитывать изменение свойств как армирующих компонентов, так и полимерных связующих. Многочисленными исследованиями [8–10, 12, 13] установлено, что доминирующими причинами старения являются физико-химические и структурные превращения в полимерных матрицах. Поэтому рассмотрим, как изменяются их значения КЛТР под действием главных факторов старения. Из данных, приведенных в предыдущем разделе, понятно, что для этого следует рассматривать характер изменения значений α_m для отдельно отвержденных полимеров или показатели α_2 и α_3 для ПКМ с учетом параметра V_m .

В табл. 3 показан пример сопоставления параметров α_1 , α_2 и α_3 углепластиков на основе эпоксидных связующих марок 977-2 и 5320 с показателями α_m отдельно отвержденных матриц, проведенного в работе [46]. Видно, что для разных вариантов армирования показатель α_3 наиболее сопоставим с параметром α_m .

Таблица 3

Сравнение значений коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) для эпоксидных матриц и углепластиков на их основе [46]

Углепластик	КЛТР: $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$			
	α_m	α_1	α_2	α_3
IM7/977-2 (однонаправленный, 32 слоя)	55,8	–0,76	36,3	36,0
IM7/977-2 (на основе ткани простого плетения, 16 слоев)	56,0	4,0	3,2	56,5
T650/5320 (на основе ткани сатинового переплетения, 16 слоев)	53,7	3,0	2,4	45,2

Влияние температуры и термоциклов

Сетчатые полимеры в стеклообразном состоянии характеризуются структурной нестабильностью, так как после завершения режимов отверждения и охлаждения их свободный объем, энтропия и энтальпия больше, чем в равновесном состоянии. Если такой полимер выдерживать при температурах меньше температуры стеклования T_g , то происходит его физическое старение [14, 47, 48]. Понятие «физическое старение» введено для того, чтобы исключить из рассмотрения изменение свойств полимеров, вызванных химическими реакциями («химическим старением»). При физическом старении сетчатых полимеров вследствие процессов релаксации в стеклообразном состоянии уменьшается свободный объем и возрастают межмолекулярное взаимодействие, плотность, модули упругости, хрупкость [14, 47].

В работе [47] эффекты физического старения продемонстрированы на примере эпоксидного полимера Fiberite 934, отвержденного при температуре 121 °С с последующим доотверждением при 177 °С. Охлаждение проведено со скоростью 0,5 °С/мин. Дополнительно изучен углепластик на основе полимера Thornel 300. Образцы из полимера Fiberite 934 термообработывали 20 мин при температуре 260 °С для полного отверждения и удаления остатков влаги, а затем выдерживали при 80, 110 и 140 °С до 69 сут в темноте, чтобы снизить вероятность химического старения. При выбранных режимах испытаний обнаружено уменьшение ударной вязкости, предельной деформации при растяжении, показателя механического затухания, скорости ползучести, предельного влагонасыщения. Обнаруженные изменения объяснены концепцией свободного объема, уменьшение которого ограничивает молекулярную подвижность и повышает жесткость полимера Fiberite 934.

После длительной выдержки при температуре 140 °С значение КЛТР для полимера Fiberite 934 в стеклообразном состоянии снизилось с $52 \cdot 10^{-6}$ до $38 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. При

температуре $T > T_g$ значение КЛТР повысилось с $314 \cdot 10^{-6}$ до $515 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что объясняется восстановлением свободного объема при возрастании температуры [14, 47].

Проявлением физического старения является уменьшение избыточного свободного объема в отвержденных сетчатых полимерах или связующих ПКМ, которое может происходить в виде усадки образцов при нагреве и при температуре, приближенной к температуре стеклования. Примеры такой структурной релаксации показаны в работах [27, 38, 42, 44]. В эпоксидном полимере на основе DGEBA (диглицидилового эфира бисфенола А) измерения линейных размеров образцов с помощью термомеханического анализатора DuPont 910 показали усадку при температурах $T_g \pm 5^\circ \text{C}$ [42]. Подобная усадка наблюдалась для термостойких эпоксидных полимеров марок ЭХДИ и ТС [38] при измерениях на линейном dilatометре с регистрацией перемещений многоэлементным фотоприемником [19]. Усадка исчезала при повторном сканировании, что доказывает наличие внутренних напряжений в исходном состоянии отвержденных полимеров и их отсутствие или незначительное влияние после нагрева. При этом даже разовый нагрев вызвал возрастание температуры T_g , определенное по независимым критериям термического анализа [20, 49]: со 174 до 180°C – в полимере ТС и со 176 до 209°C – в полимере ЭХДИ, которое обусловлено химической реакцией (доотверждением). По данным работы [27], для углепластика на основе DGEBA показатель α_2 также имеет локальный минимум вблизи температуры стеклования, глубина которого возрастает с увеличением пористости. В полиэфирной матрице SYNOLITE 8388 P2, наполненной рубленными углеродными и стеклянными волокнами, при повторном нагреве до температуры 250°C наблюдалось увеличение значений КЛТР и в стеклообразном, и в высокоэластическом состояниях [50], что можно объяснить доотверждением (по аналогии с работой [43]). В работе [51] исследован КЛТР комбинированных шнуров из стеклянных и органических волокон, показано влияние напряжений на значение КЛТР арамидных волокон.

Релаксационные процессы, обусловленные локальными и сегментальными типами молекулярной подвижности сетчатых полимеров, при физическом старении существенно зависят от химического строения и густоты сшивки ν [48].

Обычно в сетчатых полимерах и ПКМ на их основе не достигается полного отверждения. Поэтому температура обычно вызывает дополнительную сшивку [15]. Если материал выдерживается при повышенной температуре в воздушной среде, то в нем, кроме физического старения и сшивки, могут происходить процессы окисления и деструкции, признаком которых является изменение массы образцов [52].

Под воздействием температуры из-за физического старения и протекания химических реакций значения КЛТР сетчатых полимеров могут как возрастать, так и уменьшаться [38, 42, 47, 48, 50]. Надежным признаком доотверждения являются повышение температуры T_g полимера и уменьшение усредненного размера межузлового фрагмента пространственной сетки M_c , определяемого соотношением [43]

$$M_c = \frac{3F\rho RT}{E_\infty}, \quad (6)$$

где ρ – плотность полимера; F – фронт-фактор, учитывающий отклонение пространственной сетки от идеальной; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; E_∞ – модуль упругости полимера в высокоэластическом состоянии. С помощью соотношения (6) структуру сетчатого полимера в высокоэластическом состоянии можно характеризовать также густотой сшивки $\nu = \rho/M_c$ [43].

Возрастание параметров T_g и ν в эпоксиноволачном полимере существенно уменьшило его значение КЛТР в высокоэластическом состоянии (табл. 4) [43]. Подобное

снижение значений α_3 в высокоэластическом состоянии для связующего ВСЭ-1212 выявлено в работе [15] при термостарении и доотверждении углепластика ВКУ-39 и стеклопластика ВПС-48/7781.

Таблица 4

Влияние массы межузлового фрагмента пространственной сетки эпоксисилового лака полимера на значения коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) [43]

Полимер	Температура стеклования, °C	Модуль упругости в высокоэластическом состоянии E_∞ , МПа	Масса среднего межузлового размера цепи M_c , кг/моль	КЛТР: $\alpha_m \cdot 10^6$, K ⁻¹	
				$T < T_g$	$T > T_g$
DER 354	142	13,3	1,0	64	191
DEN 425	144	19,2	0,73	63	181
DEN 431	166	25,7	0,57	62	175
DEN 438	192	57,8	0,22	61	157

Результат химического старения (термоокисления) эпоксидного полимера представлен в работе [53]. После выдержки полимера при температурах от 170 до 230 °C в течение 1500 ч на поверхности образцов образовался окисленный слой толщиной 140 ± 5 мкм. Термомеханический анализ показал уменьшение значений α_m окисленного слоя со $114 \cdot 10^{-6}$ до $65 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ в стеклообразном состоянии и аналогичное уменьшение с $303 \cdot 10^{-6}$ до $202 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ в высокоэластическом состоянии. По данным динамического механического анализа, после термоокисления эпоксидного полимера его температура T_g повысилась со 110 до 155 °C и возросло значение E_∞ . В соответствии с соотношением (6) химическая реакция увеличила плотность сшивки и уменьшила значение КЛТР.

Влияние плотности сшивки на значения КЛТР отвержденного полимера может измениться в стеклообразном состоянии. Например, в работе [54] использовано 22 различных ускорителя отверждения, чтобы получить полимеры на основе фенолформальдегидных новолачных смол с изменением плотности сетки ν с $4,0 \cdot 10^{-3}$ до $10,4 \cdot 10^{-3}$ моль/см³. По мере увеличения ν закономерно возрастала температура стеклования – со 156 до 215 °C, и при $T > T_g$ показатель α_m уменьшился со $170 \cdot 10^{-6}$ до $160 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. В противоположность этому при температуре $T < T_g$ значение α_m возросло с $6,3 \cdot 10^{-1}$ до $7,2 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Такая зависимость наблюдается в тех случаях [54–56], когда при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние более густая сетка препятствует плотной упаковке макроцепей и снижает эффективность межмолекулярного взаимодействия и значения модулей упругости сетчатого полимера.

Таким образом, изменение значений КЛТР сетчатого полимера под воздействием температуры является следствием физического старения и химических реакций доотверждения и деструкции.

Образование микротрещин является еще одним важнейшим результатом воздействия температуры на углепластики и другие ПКМ. Закономерности этого явления подробно проанализированы в работах [57, 58]. Из-за различий значений α_f и α_m (табл. 1 и 2) в отвержденных ПКМ – благодаря высокой адгезионной связи между матрицами и наполнителями – возникают внутренние напряжения растяжения в матрицах (σ_{mL}^T) и напряжения сжатия в волокнах (σ_{fL}^T), определяемые соотношениями [59]

$$\sigma_{mL}^T = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} [(\alpha_f - \alpha_m)(T - T_0)], \quad (7)$$

$$\sigma_{fL}^T = -\frac{V_m}{V_f} \alpha_{mL}, \quad (8)$$

зависящими от температуры отверждения T_0 , температуры измерений T , КЛТР компонентов, модулей упругости E и объемного содержания V матриц и волокон.

В условиях эксплуатации разность температур $T - T_0$ может превышать 200–300 °C [2, 6, 30], поэтому внутренние напряжения составляют 40–60 МПа и более [57], т. е. соизмеримы с величиной прочности композитов в трансверсальном направлении [6, 31, 35]. Поэтому при термоциклировании ПКМ создаются периодические скачки внутренних напряжений, генерирующие микрорастрескивание полимерных матриц. Микрорастрескивание способствует уменьшению деформационно-прочностных показателей и КЛТР для ПКМ [57, 58]. Эта закономерность доказана теоретически [60, 61] и подтверждена экспериментально [27, 36–39].

Например, в работе [7] для 12-слойного эпоксидного углепластика с укладкой $[\pm 45^\circ]$ после 1000 термоциклов от -50 до $+150$ °C в сухой атмосфере азота из-за образовавшихся микротрещин показатели σ_b , E_t и α_1 в продольном направлении снизились на 32, 14 и 70 % соответственно.

В работе [16] изучено влияние термоциклирования на свойства однонаправленного углепластика марки Сусом 5276-1. Материал подвергли 2100 циклам в интервале температур от -50 до $+70$ °C. Термоциклирование вызвало увеличение температуры T_g на 6 °C и уменьшение значений α_2 на 16 %, что является признаком доотверждения [43]. Однако при этом предел прочности при растяжении в трансверсальном направлении $\sigma_{тн}$ уменьшается на 29 %, а модуль упругости $E_{тн}$ – на 4 %. Следовательно, при данном воздействии главной причиной уменьшения значений КЛТР в стеклообразном состоянии эпоксидной матрицы является образование микротрещин. Авторы аналогичного исследования углепластика при термоциклировании в вакууме с наложением ультрафиолетового (УФ) облучения [62] объяснили снижение значений КЛТР деструкцией и удалением связующего. Однако потери массы углепластика не превысили 1,3 %, тогда как значения показателей α_1 , α_2 и α_3 уменьшились на 5–30 %, что указывает на доминирующую роль микроповреждений полимерной матрицы.

Во всех случаях КЛТР и механические показатели углепластиков уменьшались экспоненциально от числа термоциклов. Это подтверждено результатами испытаний ПКМ на поверхности орбитальных космических станций [12, 63], где главными факторами воздействия космического пространства за 4–12 лет экспонирования были 24000–71000 термоциклов, которым подвергались ПКМ (углепластики КМУ-3л, КМУ-4л) в вакууме при периодическом УФ-облучении Солнца. Температура поверхности, подвергающейся воздействию термоциклов, изменялась с -50 до $+110$ °C.

Влияние 300 термоциклов в диапазоне температур от -196 до $+140$ °C на свойства однонаправленного и тканевого углепластика марки Сусом 5320-1 изучено в работе [64]. Установлено, что температура T_g возрастает с 220 до 223 °C при достижении 150 циклов из-за доотверждения, после чего снижается до 207 °C. По мере роста числа циклов увеличивается количество микротрещин, выявленных с помощью микроскопии. Из-за развивающихся повреждений динамический модуль упругости тканевого углепластика при температуре -150 °C в трансверсальном направлении снижается с 52 ГПа до 39 МПа, что является следствием развития микротрещин [60, 61]. В высокоэластическом состоянии связующего после 30 циклов модуль упругости углепластика также снижается, а затем возрастает. Таким образом, выбранные режимы термоциклирования вызвали деструкцию, доотверждение и образование микротрещин, которые оказали конкурирующее воздействие на КЛТР, в результате чего показатель α_2 для однонаправленного углепластика повысился на 15–20 %.

Уменьшение значений КЛТР для ПКМ при повторяющихся нагревах, обусловленное микрорастрескиванием матрицы, выявлено также в работах [65–67]. Показано,

что плотность микротрещин (число микротрещин на единицу длины) D экспоненциально возрастает при увеличении числа термоциклов N [67]

$$D = A(1 - e^{\lambda N}) \quad (9)$$

с коэффициентами $A = 7,3 \text{ см}^{-1}$, $\lambda = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ при циклировании в диапазоне температур от -157 до $+121$ °С углепластика марки Т300/5208 с укладкой слоев $[0^\circ/90^\circ]$.

Рассмотренные результаты позволяют сделать вывод о том, что если при длительном термоциклировании ПКМ в результате действия переменных внутренних напряжений развиваются микротрещины, то их плотность, а следовательно, механические показатели и КЛТР стремятся к некоторым предельным значениям, моделируемым кинетическими уравнениями экспоненциального типа [57].

Влияние влаги и термовлажностного циклирования

Влага, сорбируемая ПКМ, вызывает хорошо изученные физико-химические превращения в полимерных матрицах – структурную релаксацию, пластификацию, доотверждение и гидролиз [6, 10, 31, 35, 45, 57, 58]. В пластифицированных влагой сетчатых полимерах из-за взаимодействия молекул воды с полярными группами полимеров ослабляется межмолекулярное взаимодействие, уменьшаются температуры T_g и показатели R , а значения α_m возрастают [45]. Но если при пластификации происходит структурная релаксация и доотверждение, то значение КЛТР снижается (табл. 2 [42–44]). В каждом конкретном случае, например для стеклопластика на основе полиэфиризофталата [68], необходимо оценить конкуренцию этих двух процессов, чтобы обосновать зависимость α_m от количества сорбированной влаги.

Влагонасыщение сопровождается набуханием, при котором увеличение линейных размеров ε_m^w полимерных матриц пропорционально концентрации поглощенной воды w [25]:

$$\varepsilon_m^w = \beta_m(w - w_0) = \beta_m \Delta w, \quad (10)$$

где w_0 – начальная концентрация влаги; β_m – коэффициент влажностного расширения полимерной матрицы.

Набухание при сорбции влаги способствует формированию влажностных внутренних напряжений в полимерных матрицах (σ_{mL}^w) и армирующих волокнах (σ_{fL}^w), вычисляемых по формулам

$$\sigma_{mL}^w = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} (\beta_f w_f - \beta_m w_m), \quad (11)$$

$$\sigma_{fL}^w = -\frac{V_m}{V_f} \sigma_{mL}^w, \quad (12)$$

в которых использованы обозначения к формулам (7), (8), (10), β_f – коэффициент влажностного расширения волокна. По данным работы [25], в эпоксидных стеклопластиках и углепластиках с ортотропными слоями $[90^\circ/0^\circ]_{2s}$ при поглощении 2,5 % воды напряжения сжатия в матрице вдоль волокон составили 90–166 МПа, что сопоставимо с пределом прочности при сжатии перпендикулярно волокнам $\sigma_{сН} = 140$ МПа.

Для углепластика марки Т300/5208 в работе [69] определены внутренние напряжения, обусловленные набуханием. Изучен 6-слойный углепластик $[0^\circ/\pm 45^\circ]_s$ с коэффициентом гигроскопического расширения $\beta = 6,7 \cdot 10^{-3} (\% \text{ H}_2\text{O})^{-1}$. Во влажной среде во внешних слоях пластины могут развиваться напряжения порядка 70–100 МПа. Отмечено, что влажностные напряжения подобны термическим: их эффекты связаны с расширением и они уравновешены по толщине пластины.

В работе [70] отвержденный эпоксидный полимер на основе TGDDM (тетраглицидил диаминодифенилметана) выдерживали при температуре 71 °С и относительной влажности 100 %, в результате чего его влагосодержание w составило 5,6 %. При наложении периодических нагревов до 149 °С показатель w повысился до 8 %. Пластификация полимера сопровождалась набуханием, снижением температуры T_g и образованием микротрещин, обусловленных повышением внутренних напряжений. Количество трещин росло в режиме испытаний с наложением нагревов. Показано, что максимальные напряжения сжатия возникают на поверхности образца и совместное воздействие термических и влажностных напряжений инициирует снижение механических показателей полимера.

В подробном отчете NASA [71] исследовано термоциклирование плит углепластиков марок T300/5209 и T300/5208 с укладками $[0^\circ]$, $[90^\circ]$, $[0^\circ/90^\circ]$, $[\pm 45^\circ]$ для 8 и 16 слоев в температурных диапазонах от -54 до $+70$ °С и от -54 до $+93$ °С. Выполнено 100 термоциклов сухих образцов и образцов, увлажненных при температуре 70 °С и относительной влажности 95 %. Предельное влагонасыщение составило: 2,2 % – для углепластика T300/5209 и 1,4 % – для углепластика T300/5208, в результате которого размеры образцов в трансверсальном направлении и перпендикулярно плоскости армирования увеличились на 0,5–1 %, а показатели τ и G при межслойном сдвиге уменьшились до 11–17 %. Термоциклирование увлажненных образцов снизило механические показатели на 20–40 %. Полученные результаты обусловлены пластификацией, набуханием, релаксацией напряжений, образованием микротрещин под воздействием внутренних напряжений в эпоксидных матрицах, расслоениями и потерей адгезии на границе раздела «полимер–углеродное волокно».

Влияние термомеханических нагрузок

Как показано в работах [57, 58, 61, 72], периодические скачки напряжений, генерирующие микрорастрескивание и снижение значений КЛТР углепластиков и других ПКМ, могут возникать как при циклическом механическом нагружении, так и вследствие скачков внутренних напряжений при термоциклировании. Например, в работе [73] эпоксидный углепластик марки T300/914 с укладками $[0^\circ/90^\circ]$ и $[0^\circ/\pm 45^\circ]$ нагружали при циклическом растяжении с коэффициентом асимметрии $R = 0,1$ на частотах 1–10 Гц и получали плотность трещин $D = 2 \text{ см}^{-1}$ менее чем за 105 циклов. Эквивалентная плотность трещин достигалась также после 50 термоциклов с изменением температуры от -50 до $+150$ °С. Плотность трещин существенно возрастает, если термоциклы сопровождаются окислением. Это доказано при сопоставлении термоциклирования в атмосфере кислорода и азота [74].

Экспериментально наблюдаемые зависимости уменьшения значений α_1 при возрастании параметра D в слоях углепластика с ортогональной укладкой [75] согласуются с расчетами, выполненными по модели сдвигового запаздывания или на основе метода конечных элементов [76].

По данным работы [77], периодические скачки растягивающих напряжений углеродного волокна за четыре цикла изменения температуры с -150 до $+150$ °С существенно улучшили микрокристаллическую структуру и ориентацию волокон и тем самым снизили значения α_1 с $-0,45 \cdot 10^{-6}$ до $-1,15 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

Влияние радиационного облучения

Закономерности изменения деформационно-прочностных показателей R для ПКМ под воздействием излучений высокой энергии (потоков электронов, протонов, нейтронов, гамма-лучей) рассмотрены в работе [78]. В полимерах и полимерных матрицах ПКМ

происходят радикальные реакции с выделением летучих продуктов, в результате которых разрываются макроцепи и образуются поперечные связи. Облучение дозами <1 МГр вызывает появление активных радикалов, способствующих начальному радиационному старению, но деформационно-прочностные показатели R изменяются незначительно. При увеличении доз облучения до 10 МГр выявляется преобладание реакций деструкции или сшивания, индикатором которых является температура T_g . Значительное снижение механических показателей ПКМ происходит при дозах 50–100 МГр [78].

Характеристики термического расширения ПКМ при радиационном облучении также претерпевают изменения. Типичным примером является параметр КЛТР, измеренный перпендикулярно плоскости армирования в углепластике КТМУ-1 на основе ароматического полисульфона ПСФ-150 и волокон ЭЛУР-0,08П [79]. При достижении поглощенной дозы γ -облучения до 1 МГр температура T_g полимерной матрицы повысилась со 153 до 163 °С, но при дальнейшем облучении стала уменьшаться и при дозе 10 МГр снизилась до 139 °С. В результате такого воздействия механические характеристики σ_b и E_b уменьшились на 17 и 10 %, а показатель α_3 в стеклообразном состоянии связующего уменьшился с $(60 \pm 5) \cdot 10^{-6}$ до $(30 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. В рассмотренном примере при малых дозах облучения происходило радиационное сшивание, после чего стала преобладать деструкция.

В эпоксидном стеклопластике на основе DGEBF (диглицидилового эфира бисфенола F) [80, 81] при γ -облучении дозой 10 МГр температура T_g уменьшилась всего на 5 °С, но предел прочности при межслойном сдвиге снизился на 58 % из-за радиационного окисления, снижения эластичности эпоксидной матрицы и отслоений матрицы от волокна. При этом показатели α_1 и α_2 не изменились, а параметр α_3 уменьшился на 9 % [81]. При малых дозах облучения КЛТР в ПКМ остается стабильным. Это подтверждено также результатами работы [82]. При γ -облучении эпоксидного стеклопластика на основе ткани из S-стекла показатель α_1 уменьшается с $28 \cdot 10^{-6}$ до $24 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

В работе [13] исследована зависимость КЛТР стеклотекстолита ВПС-7 на основе эпоксидного связующего ЭДТ-10П от дозы γ -облучения. Причины обнаруженного возрастания показателя α_1 в стеклообразном состоянии эпоксидной матрицы выявляются при анализе физических показателей при радиационном старении этого материала (табл. 5). Облучение дозой 30 МГр снизило температуру T_g связующего с 95 до 38 °С и динамический модуль сдвига в высокоэластическом состоянии G' – с 1,2 до 0,3 ГПа. Такие эффекты, как следует из соотношения (6), вызваны увеличением значений M_c из-за деструкции связующего. Уменьшенная плотность пространственной сетки позволяет достичь лучшей молекулярной упаковки сетчатого полимера в стеклообразном состоянии, как это показано в работах [54–56], а следовательно, повысить предел прочности и модуль упругости при изгибе и КЛТР для стеклотекстолита ВПС-7.

Таблица 5

Влияние γ -облучения на физические характеристики стеклотекстолита ВПС-7 [13]

Доза γ -облучения, МГр	Коэффициент сохранения механического показателя $k_R = R/R_0$		Температура стеклования связующего, °С	Динамический модуль сдвига G' , ГПа		Коэффициент линейного теплового расширения в стеклообразном состоянии связующего: $\alpha_1 \cdot 10^6, \text{ К}^{-1}$
	$R = \sigma_b$	$R = E_b$		$T < T_g$	$T > T_g$	
0	1,0	1,0	95	4,9	1,2	70
5	1,2	1,0	75	5,0	0,9	98
15	1,1	1,0	55	4,8	0,6	97
30	1,1	1,1	38	4,5	0,3	95

Отметим, что радиационное облучение ПКМ может изменить свойства и значения КЛТР армирующих наполнителей [78]. Например, в работе [83] выявлено, что γ -облучение вызывает увеличение плотности и снижение значений КЛТР боросиликатных стекол. Под воздействием радиации в присутствии кислорода совершенствуется микроструктура углеродных волокон, происходит их усадка и утолщение, а изменение прочности определяется конкуренцией смещения атомов углерода и окислением поверхности [84].

Влияние экспонирования в натурных климатических условиях

Климатическое старение углепластиков и других ПКМ изучено во многих работах [6, 9, 10, 18, 31, 35, 85], однако сведения об изменении их КЛТР в этих работах достаточно ограничены. При этом проведенные исследования [8, 13, 86–88] показывают, что наряду с механическими показателями R существенно изменяется КЛТР этих материалов.

Так, в стеклотекстолите ВПС-7 после 5 лет экспозиции плит материала в теплом влажном климате [13] показатель α_1 в стеклообразном состоянии эпоксидной матрицы ЭДТ-10П повысился с $70 \cdot 10^{-6}$ до $142 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Двукратное увеличение КЛТР сопровождалось снижением температуры T_g (с 95 до 68 °С) и динамического модуля сдвига в области высокоэластического состояния связующего ЭДТ-10П (на 25 %). Сочетание перечисленных эффектов позволяет сделать вывод, что в условиях теплого влажного климата выявленные деструктивные процессы снижают густоту сшивки, обеспечивают более плотную упаковку макроцепей при температуре $T < T_g$ и повышают КЛТР.

Аналогичное возрастание показателя α_1 однонаправленных стержней базальтопластиковой арматуры на основе эпоксидной матрицы после 2–4-летнего экспонирования в условиях умеренно теплого и экстремально холодного климата выявлено в работах [86, 87]. Возрастание показателя α_1 произошло из-за доотверждения эпоксидной матрицы и повышения пористости в поверхностном слое стержней.

В углепластике КМУ-1 на основе связующего ЭТФ после 11 лет экспозиции в условиях теплого влажного климата обнаружены микротрещины, обусловленные действием внутренних напряжений [8]. В исходном состоянии термическое расширение углепластика характеризовалось показателем $\alpha_1 > 0$ в стеклообразном состоянии связующего, так как при расчетах по формуле (3) значения $\alpha_m = (60 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ компенсировали отрицательную величину углеродных волокон $\alpha_f = -0,6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Под воздействием микротрещин произошло снижение значений α_m , и показатель α_1 стал отрицательным [8]. Недавние исследования [88] показали, что изменения КЛТР при климатическом старении происходят во внешних слоях углепластика, как это было показано для длительно экспонированного в условиях открытого космоса углепластика КМУ-4л [63]. При анализе закономерностей изменения КЛТР углепластиков в процессе натурального экспонирования отдельно следует учитывать существенный нагрев образцов под воздействием солнечной радиации [89].

Представленные примеры позволяют утверждать, что для выявления причин изменения КЛТР углепластиков при климатическом старении необходимо анализировать совокупность изменений механических показателей R , доминирующие физико-химические превращения и формирование микротрещин, возникающих под действием внешних факторов.

Заключения

При создании углепластиков и других ПКМ с заданными механическими показателями необходима информация о КЛТР волокон α_f и полимерных матриц α_m , чтобы регулировать механические показатели R в широком интервале температур, а также

значения «термического расширения/усадки» в направлении армирования α_1 , в трансверсальном направлении α_2 и перпендикулярно плоскости армирования α_3 .

Измерения, проведенные методами термомеханического анализа, позволяют с хорошей точностью определить значения «термического расширения/усадки» в направлении армирования α_1 , в трансверсальном направлении α_2 и перпендикулярно плоскости армирования α_3 в стеклообразном и высокоэластическом состояниях полимерных матриц.

Величины показателей α_1 , α_2 и α_3 чувствительны к действию температуры и термоциклов, влаги и термовлажностного циклирования, термомеханических нагрузок, радиационного облучения и климатического старения и других внешних агрессивных факторов. Анализ температурных зависимостей КЛТР выявляет проявления физического старения, деструкции, пластифицирующего воздействия влаги, доотверждения, образования микротрещин под действием внутренних напряжений.

Сведения, полученные термометрическими физическими методами, формируют надежную основу для достоверного выявления значимости воздействия агрессивных факторов внешней среды, обоснования механизмов старения углепластиков, моделирования и прогнозирования механических показателей R .

Результаты представленного анализа являются основой для планирования исследований старения углепластиков и других ПКМ при разнообразных внешних воздействиях.

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

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

Список источников

1. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов. М.: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2021. 528 с.
2. Irving P., Soutis C. Polymer composites in the aerospace industry // Polymer Composites in the Aerospace Industry. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2019. 688 p.
3. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
4. Гуниева А.Г., Курносоев А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
5. Ageing of composites / ed. R. Martin. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008. 544 p.
6. Авиационные материалы: справочник в 13 т / под ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2015. Т. 13: Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов. 270 с.
7. Fahmy A.A., Cunningham T.G. Investigation of thermal fatigue in fiber composite materials. NASA CR-2641. 1976. 60 p.
8. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Deev I.S., Yartsev V.A., Krivonos V.V., Mitrofanova E.A., Chubarova M.A. Effect of prolonged atmospheric aging on the properties and structure of carbon plastic // Mechanics of Composite Materials. 1987. Vol. 22. No. 4. P. 444–449.
9. Baker D.J. Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program. Nasa Technical Paper 3468, 1994. 54 p.
10. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // Труды ВИАМ. 2021. № 5 (99). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.

11. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
12. Startsev O.V., Nikishin E.F. Aging of polymer composite materials exposed to the conditions in outer space // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. No. 4. P. 338–346.
13. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite // *Polymer Degradation and Stability*. 1999. Vol. 63. No 3. P. 353–358.
14. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. 2011. Vol. 49. No. 24. P. 1695–1716.
15. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 3. Расчет энергии активации и теплового ресурса полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // *Труды ВИАМ*. 2016. № 5 (41). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.
16. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption // *Composite Structures*. 2019. Vol. 207. P. 81–92.
17. Старцев О.В., Лебедев М.П., Блазнов А.Н. Старение полимерных композиционных материалов в нагруженном состоянии // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. № 10. С. 7–18.
18. Старцев О.В., Лебедев М.П., Блазнов А.Н. Старение полимерных композиционных материалов в нагруженном состоянии (окончание) // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. № 11. С. 2–12.
19. Старцев О.В., Суранов А.Я., Старцев В.О. Автоматизированный линейный дилатометр // *Приборы и техника эксперимента*. 2009. № 3. С. 166–167.
20. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis // *Mechanics of Composite Materials*. 2020. Vol. 56. No. 2. P. 227–240.
21. Johnson R.R., Kural M.H., Mackey G.B. Thermal expansion properties of composite materials. Report NASA-CR-165632. 1981. 60 p.
22. Rogers K.F., Kingston-Lee D.M., Phillips L.N., Yates B., Chandra M., Parker S.F.H. The thermal expansion of carbon-fibre reinforced plastics // *Journal of Materials Science*. 1981. Vol. 16. No. 10. P. 2803–2818.
23. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Perepechko I.I., Kobets L.P. Effect of the concentration of a carbon filler on the molecular mobility and relaxational processes of an expoxide polymer // *Polymer Science U.S.S.R.* 1986. Vol. 28. No. 9. P. 2048–2055.
24. Bowles D.E., Tompkins S.S. Prediction of Coefficients of Thermal Expansion for Unidirectional Composites // *Journal of Composite Materials*. 1989. Vol. 23. No. 4. P. 370–388.
25. Bouadi H., Sun C.T. Hygrothermal Effects on the Stress Field of Laminated Composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1989. Vol. 8. No. 1. P. 40–54.
26. Schapery R.A. Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles // *Journal of Composite Materials*. 1968. Vol. 2. No. 3. P. 380–404.
27. Dong K., Zhang J., Cao M. et al. A mesoscale study of thermal expansion behaviors of epoxy resin and carbon fiber/epoxy unidirectional composites based on periodic temperature and displacement boundary conditions // *Polymer Testing*. 2016. Vol. 55. P. 44–60.
28. Karadeniz Z.H., Kumlutas D. A numerical study on the coefficients of thermal expansion of fiber reinforced composite materials // *Composite Structures*. 2007. Vol. 78. No. 1. P. 1–10.
29. Dong C. Development of a model for predicting the transverse coefficients of thermal expansion of unidirectional carbon fibre reinforced composites // *Applied Composite Materials*. 2008. Vol. 15. No. 3. P. 171–182.

30. Startsev O.V., Khristoforov D.A., Klyushnichenko A.B., Rumyantsev A.F., Gunyaev G.M., Raskutin A.E. Relaxation of temperature deformations in carbon fibers // *Doklady Physics*. 2003. Vol. 48. No. 6. P. 303–305.
31. Sorina T.G., Gunyaev G.M. Structural carbon-fibre-reinforced plastics and their properties // *Polymer Matrix Composites*. Chapman & Hall, 1995. P. 132–198.
32. Гуляев И.Н. Углеродные тензорезисторные встроенные сенсорные элементы для контроля высоконагруженных конструкций из углепластиков // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76. С. 46–51.
33. Carbon fiber and prepreg data sheets // Toray Composite Materials America. 2022. URL: <https://www.toraycma.com/resources/data-sheets/> (дата обращения: 28.09.2022).
34. Gowayed Y. Types of fiber and fiber arrangement in fiber-reinforced polymer (FRP) composites // *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering*. 2013. P. 3–17.
35. Mashinskaya G.P., Perov B.V. Principles of developing organic-fibre-reinforced plastics for aircraft engineering // *Polymer Matrix Composites. Soviet Advanced Composites Technology Series* / eds.: R.E. Shalin et al. Dordrecht: Springer, 1995. Vol. 4. P. 305–425. DOI: 10.1007/978-94-011-0515-6_7.
36. Гутников С.И., Лазорьяк Б.И., Селезнев А.Н. Стеклые волокна. М.: МГУ, 2010. 53 с.
37. Sathishkumar T.P., Satheeshkumar S., Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites – A review // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2014. Vol. 33. No. 13. P. 1258–1275.
38. Старцев О.В., Литвинов А.А., Старцев В.О., Кротов А.С. Релаксация коэффициента линейного термического расширения базальтопластиков и их компонентов // *Вестник Югорского государственного университета*. 2009. № 2. С. 80–86.
39. Kamarian S., Bodaghi M., Isfahani R.B., Shakeri M., Yas M.H. Influence of carbon nanotubes on thermal expansion coefficient and thermal buckling of polymer composite plates: experimental and numerical investigations // *Mechanics Based Design of Structures and Machines*. 2021. Vol. 49. No. 2. P. 217–232.
40. Kulkarni R., Ochoa O. Transverse and longitudinal CTE measurements of carbon fibers and their impact on interfacial residual stresses in composites // *Journal of Composite Materials*. 2006. Vol. 40. No. 8. P. 733–754.
41. Jones F.R., Mulheron M., Bailey J.E. Generation of thermal strains in GRP – Part 1. Effect of water on the expansion behaviour of unidirectional glass fibre-reinforced laminates // *Journal of Materials Science*. 1983. Vol. 18. No. 5. P. 1522–1532.
42. Zheng Q., Morgan R.J. Synergistic Thermal-Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and Their Carbon Fiber Composites // *Journal of Composite Materials*. 1993. Vol. 27. No. 15. P. 1465–1478.
43. Хамидулин О.Л., Мадиярова Г.И., Резвых А.В., Андрианова К.А., Амирова Л.М. Сравнительный анализ термического расширения и теплоемкости полимеров на основе ряда эпоксиноволачных смол в широком диапазоне температур // *Вестник технологического университета*. 2021. Vol. 24. P. 40–44.
44. Резвых А.В., Мадиярова Г.М., Хамидуллин О.Л., Амирова Л.М. Влажностное расширение полимеров на основе ряда эпоксиноволачных смол // *Вестник технологического университета*. 2022. Т. 25. С. 46–50.
45. Старцев О.В., Руднев В.П. Изменение структурной неоднородности эпоксисоединений при водонасыщении // *Авиационные материалы. Коррозия и старение материалов в морских субтропиках*. 1983. С. 71–77.
46. Ahmed A., Tavakol B., Das R. et al. Study of thermal expansion in carbon fiberreinforced polymer composites // *International SAMPE Technical Conference*. 2012. P. 13.
47. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites // *Epoxy Resins and Composites*. Berlin, 1986. P. 125–171.
48. Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Ролдугин В.И. Физическое старение и релаксационные процессы в эпоксидных системах // *Высокомолекулярные соединения А*. 2017. Т. 59. № 2. С. 113–149.
49. Старцев В.О., Кротов А.С., Суранов А.Я., Старцев О.В. Спектрометрическая обработка результатов дилатометрических измерений полимерных композиционных материалов // *Материаловедение*. 2009. № 11. С. 11–15.

50. Motoc D.L., Ivens J., Dadirlat N. Coefficient of thermal expansion evolution for cryogenic pre-conditioned hybrid carbon fiber/glass fiber-reinforced polymeric composite materials // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013. Vol. 112. No. 3. P. 1245–1251.
51. Мараховский П.С., Мальцева Е.Ю., Баринов Д.Я., Зуев А.В., Смирнов М.В. Опыт измерения температурного коэффициента линейного расширения комбинированных шнуров из органических и стеклянных нитей // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). P. 82–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-82-87.
52. Decelle J., Huet N., Bellenger V. Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks // *Polymer Degradation and Stability*. 2003. Vol. 81. No. 2. P. 239–248.
53. Inamdar A., Yang Y.H., Prisacaru A., Gromala P., Han B. High temperature aging of epoxy-based molding compound and its effect on mechanical behavior of molded electronic package // *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 188. Art. 109572.
54. Ogata M., Kinjo N., Kawata T. Effects of crosslinking on physical properties of phenol-formaldehyde novolac cured epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 1993. Vol. 48. No. 4. P. 583–601.
55. Перепечко И.И., Трепелкова Л.И., Бодрова Л.А. Аномальное влияние густоты пространственной сетки эпоксидных полимеров на их вязкоупругие свойства в стеклообразном состоянии // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1969. Т. 11. № 1. С. 3–4.
56. Перепечко И.И., Квачева Л.А. Молекулярная подвижность и релаксационные процессы в сшитых эпоксидных полимерах // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 1971. Т. 13. № 1. С. 124–130.
57. Kablov E.N., Startsev V.O. The Influence of Internal Stresses on the Aging of Polymer Composite Materials: a Review // *Mechanics of Composite Materials*. 2021. Vol. 57. No. 5. P. 565–576.
58. Лебедев М.П., Старцев О.В., Петров М.Г., Копырин М.М. Образование микротрещин при климатическом старении полимерных композиционных материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2022. № 4. С. 2–11.
59. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates // *Journal of Composite Materials*. 1976. Vol. 10. No. 4. P. 266–278.
60. Nairn J.A. Thermoelastic analysis of residual stresses in unidirectional, high-performance composites // *Polymer Composites*. 1985. Vol. 6. No. 2. P. 123–130.
61. Abrate S. Matrix cracking in laminated composites: A review // *Composites Engineering*. 1991. Vol. 1. No. 6. P. 337–353.
62. Shin K.B., Kim C.G., Hong C.S., Lee H.H. Prediction of failure thermal cycles in graphite/epoxy composite materials under simulated low earth orbit environments // *Composites. Part B: Engineering*. 2000. Vol. 31. No. 3. P. 223–235.
63. Старцев О.В., Курс И.С., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Термическое расширение углепластика КМУ-4л после 12 лет экспонирования в условиях открытого космоса // *Вопросы материаловедения*. 2013. № 4 (76). С. 77–85.
64. Mahdavi S., Gupta S.K., Hojjati M. Thermal cycling of composite laminates made of out-of-autoclave materials // *Science and Engineering of Composite Materials*. 2018. Vol. 25. No. 6. P. 1145–1156.
65. Asai S., Goto K., Yoneyama S. et al. Effect of space environment on thermal and mechanical properties of CFRP // *ICCM International Conferences on Composite Materials*. 2015. Vol. 2015-July. Art. 43-16-2.
66. Kato A., Goto K., Kogo Y., Inoue R. Changes in thermal expansion coefficient of CFRP laminate due to thermal cycle // *21st International Conferences on Composite Materials*. Xi'an, 2017.
67. Herakovich C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading // *Engineering Fracture Mechanics*. 1986. Vol. 25. No. 5–6. P. 779–791.
68. Aniskevich K., Korkhov V., Faitelson J., Jansons J. Mechanical properties of pultruded glass fiber reinforced plastic after freeze–thaw cycling // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. Vol. 31. No. 22. P. 1554–1563.
69. Pipes R.B., Vinson J.R., Chou T.-W. On the Hygrothermal Response of Laminated Composite Systems // *Journal of Composite Materials*. 1976. Vol. 10. No. 2. P. 129–148.

70. Browning C.E. The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments // *Polymer Engineering & Science*. 1978. Vol. 18. No. 1. P. 16–24.
71. Crossman F.W., Mauri R.E., Warren W.J. Hygrothermal damage mechanisms in graphite-epoxy composites. NASA Contractor Reports, 1979. Vol. 3189. 52 p.
72. Zhang J., Herrmann K.P. Modeling Matrix Cracking in Composite Laminates Under Thermo-mechanical Loading // *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*. 2002. Vol. 1. No. 1. P. 203–204.
73. Lafarie-Frenot M., Hénaff-Gardin C., Gamby D. Matrix cracking induced by cyclic ply stresses in composite laminates // *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61. No. 15. P. 2327–2336.
74. Lafarie-Frenot M., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling // *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. No. 10–11. P. 1725–1735.
75. Lim S.G., Hong C.S. Effect of transverse cracks on the thermomechanical properties of cross-ply laminated composites // *Composites Science and Technology*. 1989. Vol. 34. No. 2. P. 145–162.
76. Adams D.S., Herakovich C.T. Influence of damage on the thermal response of graphite-epoxy laminates // *Journal of Thermal Stresses*. 1984. Vol. 7. No. 1. P. 91–103.
77. Geng G., Ma X., Geng H., Wu Y. Effect of load on the thermal expansion behavior of T700 carbon fiber bundles // *Polymers*. 2018. Vol. 10. No. 2. Art. 152.
78. Лебедев М.П., Старцев О.В. Радиационное старение полимерных композиционных материалов // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2022. № 8. С. 21–32.
79. Arkhipov A.A., Korkhov V.P., Pudnik V.V., Rodin Y.P. Change in the structure and properties of carbon fiber-reinforced plastic with a polysulfone matrix under the effect of gamma irradiation // *Mechanics of Composite Materials*. 1993. Vol. 28. No. 6. P. 591–596.
80. Wu Z.X., Li J.W., Huang C.J. et al. Effect of gamma irradiation on the mechanical behavior, thermal properties and structure of epoxy/glass-fiber composite // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 441. No. 1–3. P. 67–72.
81. Wu Z., Li J., Huang C., Huang R., Li L. Processing characteristic and radiation resistance of various epoxy insulation materials for superconducting magnets // *Fusion Engineering and Design*. 2013. Vol. 88. No. 11. P. 3078–3083.
82. Zheng L.F., Wang L.N., Wang Z.Z., Wang L. Effects of γ -ray irradiation on the fatigue strength, thermal conductivities and thermal stabilities of the glass fibres/epoxy resins composites // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2018. Vol. 31. No. 1. P. 105–112.
83. Shelby J.E. Effect of radiation on the physical properties of borosilicate glasses // *Journal of Applied Physics*. 1980. Vol. 51. No. 5. P. 2561–2565.
84. Memory J.D., Fornes R.E., Gilbert R.D. Radiation Effects on Graphite Fiber Reinforced Composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1988. Vol. 7. No. 1. P. 33–65.
85. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагоднасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
86. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature // *Heliyon*. 2018. Vol. 4. No. 12. Art. e01060.
87. Kychkin A.K., Lebedev M.P., Kychkin A.A. et al. Investigation of the Coefficient of Linear Temperature Expansion of Composite Rods and Heavy Concrete // *Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Paris: Atlantis Press, 2019. P. 447–451.
88. Startsev V.O. Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a CFRP after its long-term exposure to a marine climate // *Mechanics of Composite Materials*. 2016. Vol. 52. No. 2. P. 171–176.
89. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.

References

1. Mukhametov R.R., Petrova A.P. *Thermoreactive binders for polymer composite materials*. Moscow: VIAM, 2021, 528 p.
2. Irving P., Soutis C. Polymer composites in the aerospace industry. *Polymer Composites in the Aerospace Industry*. 2nd ed. Woodhead Publishing, 2019, 688 p.
3. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
4. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Gulyaev I.N. High-temperature polymer composite materials developed FSUE «VIAM» for aerospace engineering: past, present and future (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
5. *Ageing of composites*. Ed. R. Martin. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008, 544 p.
6. *Aviation materials: a directory in 13 vols*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2015, vol. 13: Climate and microbiological resistance of non-metallic materials, 270 p.
7. Fahmy A.A., Cunningham T.G. *Investigation of thermal fatigue in fiber composite materials*. NASA CR-2641, 1976, 60 p.
8. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Deev I.S., Yartsev V.A., Krivonos V.V., Mitrofanova E.A., Chubarova M.A. Effect of prolonged atmospheric aging on the properties and structure of carbon plastic. *Mechanics of Composite Materials*, 1987, vol. 22, no. 4, pp. 444–449.
9. Baker D.J. *Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program*. Nasa Technical Paper 3468, 1994, 54 p.
10. Startsev V.O., Slavin A.V. Carbon and glass reinforced polymer based on solvent-free binders resistance to the impact of a moderate cold and moderate warm climate. *Trudy VIAM*, 2021, no. 5 (99), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.
11. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
12. Startsev O.V., Nikishin E.F. Aging of polymer composite materials exposed to the conditions in outer space. *Mechanics of Composite Materials*, 1994, no. 4, pp. 338–346.
13. Startsev O.V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of VPS-7 glass fibre reinforced epoxy composite. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, vol. 63, no. 3, pp. 353–358.
14. Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical aging of epoxy polymers and their composites. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 2011, vol. 49, no. 24, pp. 1695–1716.
15. Nikolaev E.V., Barbotko S.L., Andreeva N.P., Pavlov M.R., Grashchenkov D.V. Comprehensive research of the influence of climatic and operational factors on new generation epoxy binding and polymeric composite materials on its basis Part 3. Calculation of activation energy and thermal resource of polymeric composite materials on the basis of epoxy matrix. *Trudy VIAM*, 2016, no. 5 (41), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 28, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-11-11.
16. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption. *Composite Structures*, 2019, vol. 207, pp. 81–92.
17. Startsev O.V., Lebedev M.P., Blaznov A.N. The aging of polymer composite materials in a loaded state. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2020, no. 10, pp. 7–18.
18. Startsev O.V., Lebedev M.P., Blaznov A.N. The aging of polymer composite materials in a loaded state (ending). *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2020, no. 11, pp. 2–12.
19. Startsev O.V., Suranov A.Ya., Startsev V.O. Automated linear dilatometer. *Pribory i tekhnika eksperimenta*, 2009, no. 3, pp. 166–167.

20. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Comparison of Glass-Transition Temperatures for Epoxy Polymers Obtained by Methods of Thermal Analysis. *Mechanics of Composite Materials*, 2020, vol. 56, no. 2, pp. 227–240.
21. Johnson R.R., Kural M.H., Mackey G.B. *Thermal expansion properties of composite materials*. Report NASA-CR-165632, 1981, 60 p.
22. Rogers K.F., Kingston-Lee D.M., Phillips L.N., Yates B., Chandra M., Parker S.F.H. The thermal expansion of carbon-fibre reinforced plastics. *Journal of Materials Science*, 1981, vol. 16, no. 10, pp. 2803–2818.
23. Startsev O.V., Vapirov Y.M., Perepechko I.I., Kobets L.P. Effect of the concentration of a carbon filler on the molecular mobility and relaxational processes of an epoxide polymer. *Polymer Science U.S.S.R.*, 1986, vol. 28, no. 9, pp. 2048–2055.
24. Bowles D.E., Tompkins S.S. Prediction of Coefficients of Thermal Expansion for Unidirectional Composites. *Journal of Composite Materials*, 1989, vol. 23, no. 4, pp. 370–388.
25. Bouadi H., Sun C.T. Hygrothermal Effects on the Stress Field of Laminated Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1989, vol. 8, no. 1, pp. 40–54.
26. Schapery R.A. Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles. *Journal of Composite Materials*, 1968, vol. 2, no. 3, pp. 380–404.
27. Dong K., Zhang J., Cao M. et al. A mesoscale study of thermal expansion behaviors of epoxy resin and carbon fiber/epoxy unidirectional composites based on periodic temperature and displacement boundary conditions. *Polymer Testing*, 2016, vol. 55, pp. 44–60.
28. Karadeniz Z.H., Kumlutas D. A numerical study on the coefficients of thermal expansion of fiber reinforced composite materials. *Composite Structures*, 2007, vol. 78, no. 1, pp. 1–10.
29. Dong C. Development of a model for predicting the transverse coefficients of thermal expansion of unidirectional carbon fibre reinforced composites. *Applied Composite Materials*, 2008, vol. 15, no. 3, pp. 171–182.
30. Startsev O.V., Khristoforov D.A., Klyushnichenko A.B., Rumyantsev A.F., Gunyaev G.M., Raskutin A.E. Relaxation of temperature deformations in carbon fibers. *Doklady Physics*, 2003, vol. 48, no. 6, pp. 303–305.
31. Sorina T.G., Gunyaev G.M. Structural carbon-fibre-reinforced plastics and their properties. *Polymer Matrix Composites*. Chapman & Hall, 1995, pp. 132–198.
32. Gulyaev I.N. Carbon tensure-resistant built-in sensory elements for monitoring highly loaded structures from carbon fiber. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2010, vol. 76, pp. 46–51.
33. *Carbon fiber and prepreg data sheets*. Available at: <https://www.toraycma.com/resources/data-sheets/> (accessed: September 28, 2022).
34. Gowayed Y. Types of fiber and fiber arrangement in fiber-reinforced polymer (FRP) composites. *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil Engineering*, 2013, pp. 3–17.
35. Mashinskaya G.P., Perov B.V. Principles of developing organic-fibre-reinforced plastics for aircraft engineering. *Polymer Matrix Composites. Soviet Advanced Composites Technology Series*. Eds.: R.E. Shalin et al. Dordrecht: Springer, 1995, vol 4, pp. 305–425. DOI: 10.1007/978-94-011-0515-6_7.
36. Gutnikov S.I., Lazoryak B.I., Seleznev A.N. *Glass fibers*. Moscow: MGU, 2010, 53 p.
37. Sathishkumar T.P., Satheeshkumar S., Naveen J. Glass fiber-reinforced polymer composites – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2014, vol. 33, no. 13, pp. 1258–1275.
38. Startsev O.V., Litvinov A.A., Startsev V.O., Krotov A.S. Relaxation of the linear thermal expansion of basaltoplasty and their components. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2009, no. 2, pp. 80–86.
39. Kamarian S., Bodaghi M., Isfahani R.B., Shakeri M., Yas M.H. Influence of carbon nanotubes on thermal expansion coefficient and thermal buckling of polymer composite plates: experimental and numerical investigations. *Mechanics Based Design of Structures and Machines*, 2021, vol. 49, no. 2, pp. 217–232.

40. Kulkarni R., Ochoa O. Transverse and longitudinal CTE measurements of carbon fibers and their impact on interfacial residual stresses in composites. *Journal of Composite Materials*, 2006, vol. 40, no. 8, pp. 733–754.
41. Jones F.R., Mulheron M., Bailey J.E. Generation of thermal strains in GRP – Part 1. Effect of water on the expansion behaviour of unidirectional glass fibre-reinforced laminates. *Journal of Materials Science*, 1983, vol. 18, no. 5, pp. 1522–1532.
42. Zheng Q., Morgan R.J. Synergistic Thermal-Moisture Damage Mechanisms of Epoxies and Their Carbon Fiber Composites. *Journal of Composite Materials*, 1993, vol. 27, no. 15, pp. 1465–1478.
43. Khamidulin O.L., Madiyarova G.I., Reskovy A.V., Andrianova K.A., Amirova L.M. A comparative analysis of the thermal expansion and heat capacity of polymers based on a number of epoxinoline resins in a wide range of temperatures. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2021, vol. 24, pp. 40–44.
44. Reskovy A.V., Madiyarova G.M., Khamidullin O.L., Amirova L.M. Militic expansion of polymers based on a number of epoxinolain resins. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2022, vol. 25, pp. 46–50.
45. Startsev O.V., Rudnev V.P. Changing the structural heterogeneity of epoxy compounds during water supply. *Aviation materials. Corrosion and aging of materials in sea subtropics*, 1983, pp. 71–77.
46. Ahmed A., Tavakol B., Das R. et al. Study of thermal expansion in carbon fiberreinforced polymer composites. *International SAMPE Technical Conference*, 2012, p. 13.
47. Kong E.S.-W. Physical aging in epoxy matrices and composites. *Epoxy Resins and Composites*, Berlin, 1986, pp. 125–171.
48. Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Roldugin V.I. Physical aging and relaxation processes in epoxy systems. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya A*, 2017, vol. 59, no. 2, pp. 113–149.
49. Startsev V.O., Krotov A.S., Suranov A.Ya., Startsev O.V. Spectrometric processing of the results of dilatometric measurements of polymer composite materials. *Materialovedenie*, 2009, no. 11, pp. 11–15.
50. Motoc D.L., Ivens J., Dadirlat N. Coefficient of thermal expansion evolution for cryogenic pre-conditioned hybrid carbon fiber/glass fiber-reinforced polymeric composite materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 112, no. 3, pp. 1245–1251.
51. Marahovskiy P.S., Maltceva E.Yu., Barinov D.Ya., Zuev A.V., Smirnov M.V. Experience in measuring the thermal linear expansion coefficient of combined cords using organic and glass fibers. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 82–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-82-87.
52. Decelle J., Huet N., Bellenger V. Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, vol. 81, no. 2, pp. 239–248.
53. Inamdar A., Yang Y.H., Prisacaru A., Gromala P., Han B. High temperature aging of epoxy-based molding compound and its effect on mechanical behavior of molded electronic package. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, vol. 188, pp. 109572.
54. Ogata M., Kinjo N., Kawata T. Effects of crosslinking on physical properties of phenol-formaldehyde novolac cured epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, vol. 48, no. 4, pp. 583–601.
55. Perepacko I.I., Trepelkova L.I., Bodrova L.A. The abnormal effect of the density of the spatial grid of epoxy polymers on their viscous-capacity in glass-shaped state. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya B*, 1969, vol. 11, no. 1, pp. 3–4.
56. Perepechnko I.I., Kvacheva L.A. Molecular mobility and relaxation processes in stitched epoxy polymers. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A*, 1971, vol. 13, no. 1, pp. 124–130.
57. Kablov E.N., Startsev V.O. The Influence of Internal Stresses on the Aging of Polymer Composite Materials: a Review. *Mechanics of Composite Materials*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 565–576.
58. Lebedev M.P., Startsev O.V., Petrov M.G., Kopyrin M.M. The formation of microcracks with climatic aging of polymer composite materials. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2022, no. 4, pp. 2–11.

59. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates. *Journal of Composite Materials*, 1976, vol. 10, no. 4, pp. 266–278.
60. Nairn J.A. Thermoelastic analysis of residual stresses in unidirectional, high-performance composites. *Polymer Composites*, 1985, vol. 6, no. 2, pp. 123–130.
61. Abrate S. Matrix cracking in laminated composites: A review. *Composites Engineering*, 1991, vol. 1, no. 6, pp. 337–353.
62. Shin K.B., Kim C.G., Hong C.S., Lee H.H. Prediction of failure thermal cycles in graphite/epoxy composite materials under simulated low earth orbit environments. *Composites. Part B: Engineering*, 2000, vol. 31, no. 3, pp. 223–235.
63. Startsev O.V., course I.S., Deev I.S., Nikishin E.F. Thermal expansion of carbon fiber KMU-4L after 12 years of exhibiting in an open cosmos. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 4 (76), pp. 77–85.
64. Mahdavi S., Gupta S.K., Hojjati M. Thermal cycling of composite laminates made of out-of-autoclave materials. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2018, vol. 25, no. 6, pp. 1145–1156.
65. Asai S., Goto K., Yoneyama S. et al. Effect of space environment on thermal and mechanical properties of CFRP. *ICCM International Conferences on Composite Materials*, 2015, vol. 2015-July, art. 43-16-2.
66. Kato A., Goto K., Kogo Y., Inoue R. Changes in thermal expansion coefficient of CFRP laminate due to thermal cycle // 21st International Conferences on Composite Materials. Xi'an, 2017.
67. Herakovich C.T., Hyer M.W. Damage-induced property changes in composites subjected to cyclic thermal loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 1986, vol. 25, no. 5–6, pp. 779–791.
68. Aniskevich K., Korkhov V., Faitelson J., Jansons J. Mechanical properties of pultruded glass fiber reinforced plastic after freeze–thaw cycling. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, vol. 31, no. 22, pp. 1554–1563.
69. Pipes R.B., Vinson J.R., Chou T.-W. On the Hygrothermal Response of Laminated Composite Systems. *Journal of Composite Materials*, 1976, vol. 10, no. 2, pp. 129–148.
70. Browning C.E. The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments. *Polymer Engineering & Science*, 1978, vol. 18, no. 1, pp. 16–24.
71. Crossman F.W., Mauri R.E., Warren W.J. *Hygrothermal damage mechanisms in graphite-epoxy composites*. NASA Contractor Reports, 1979, vol. 3189, 52 p.
72. Zhang J., Herrmann K.P. Modeling Matrix Cracking in Composite Laminates Under Thermo-mechanical Loading. *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, 2002, vol. 1, no. 1, pp. 203–204.
73. Lafarie-Frenot M., Hénaff-Gardin C., Gamby D. Matrix cracking induced by cyclic ply stresses in composite laminates. *Composites Science and Technology*, 2001, vol. 61, no. 15, pp. 2327–2336.
74. Lafarie-Frenot M., Rouquie S. Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling. *Composites Science and Technology*, 2004, vol. 64, no. 10–11, pp. 1725–1735.
75. Lim S.G., Hong C.S. Effect of transverse cracks on the thermomechanical properties of cross-ply laminated composites. *Composites Science and Technology*, 1989, vol. 34, no. 2, pp. 145–162.
76. Adams D.S., Herakovich C.T. Influence of damage on the thermal response of graphite-epoxy laminates. *Journal of Thermal Stresses*, 1984, vol. 7, no. 1, pp. 91–103.
77. Geng G., Ma X., Geng H., Wu Y. Effect of load on the thermal expansion behavior of T700 carbon fiber bundles. *Polymers*, 2018, vol. 10, no. 2, art. 152.
78. Lebedev M.P., Startsev O.V. Radiation aging of polymer composite materials. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2022, no. 8, pp. 21–32.
79. Arkhipov A.A., Korkhov V.P., Pudnik V.V., Rodin Y.P. Change in the structure and properties of carbon fiber-reinforced plastic with a polysulfone matrix under the effect of gamma irradiation. *Mechanics of Composite Materials*, 1993, vol. 28, no. 6, pp. 591–596.
80. Wu Z.X., Li J.W., Huang C.J. et al. Effect of gamma irradiation on the mechanical behavior, thermal properties and structure of epoxy/glass-fiber composite. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, vol. 441, no. 1–3, pp. 67–72.

81. Wu Z., Li J., Huang C., Huang R., Li L. Processing characteristic and radiation resistance of various epoxy insulation materials for superconducting magnets. *Fusion Engineering and Design*, 2013, vol. 88, no. 11, pp. 3078–3083.
82. Zheng L.F., Wang L.N., Wang Z.Z., Wang L. Effects of γ -ray irradiation on the fatigue strength, thermal conductivities and thermal stabilities of the glass fibres/epoxy resins composites. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, vol. 31, no. 1, pp. 105–112.
83. Shelby J.E. Effect of radiation on the physical properties of borosilicate glasses. *Journal of Applied Physics*, 1980, vol. 51, no. 5, pp. 2561–2565.
84. Memory J.D., Fornes R.E., Gilbert R.D. Radiation Effects on Graphite Fiber Reinforced Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1988, vol. 7, no. 1, pp. 33–65.
85. Kablov E.N., Startsev V.O., Inozemtsev A.A. The moisture absorption of structurally similar samples from polymer composite materials in open climatic conditions with application of thermal spikes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
86. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature. *Heliyon*, 2018, vol. 4, no. 12, art. e01060.
87. Kychkin A.K., Lebedev M.P., Kychkin A.A. et al. Investigation of the Coefficient of Linear Temperature Expansion of Composite Rods and Heavy Concrete. *Proceedings of the International Symposium «Engineering and Earth Sciences: Applied and Fundamental Research» dedicated to the 85th anniversary of H.I. Ibragimov (ISEES 2019)*. Paris: Atlantis Press, 2019, pp. 447–451.
88. Startsev V.O. Across-the-thickness gradient of the interlaminar shear strength of a CFRP after its long-term exposure to a marine climate. *Mechanics of Composite Materials*, 2016, vol. 52, no. 2, pp. 171–176.
89. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577 / 2071-9140-2020-0-4-47-58.

Информация об авторах

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

Варданян Арутюн Мигранович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

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

Arutyun M. Vardanyan, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.10.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.10.2022.
The article was submitted 06.10.2022; approved and accepted for publication after reviewing 18.10.2022.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Росаккредитацией, Российским морским регистром судоходства, Филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



Единственный в России соответствующий международным
стандартам центр климатических испытаний материалов,
средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений
при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

Воскресенский экспериментально-технологический
центр по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безэховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



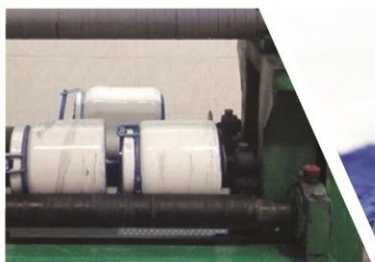
МОДИФИКАТОР АЛЮМИНАТ КОБАЛЬТА МАРОК АК-1, АК-2, АК-3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННОЙ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МАКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНОГО КОБАЛЬТА
В МОДИФИКАТОРЕ – МЕНЕЕ 2%,
ЧТО ПОЗВОЛЯЕТ ИСКЛЮЧИТЬ
ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С РАСПЛАВЛЕННЫМ МЕТАЛЛОМ
И ПОЛУЧИТЬ ОТЛИВКУ БЕЗ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ.**

При производстве алюмината кобальта марок АК-1, АК-2, АК-3 используются исходные материалы с низким содержанием щелочных металлов, что приводит к увеличению живучести суспензии при изготовлении керамических оболочковых форм.

Производственные мощности

3 000 кг алюмината кобальта
в год



Лопатка, полученная
без модификатора
(А)
и с модификатором
(Б)

Показатели	Значения показателей алюмината кобальта марки		
	АК-1	АК-2	АК-3
Массовая доля свободного кобальта, % (не более)	2	2	2
Удельная поверхность, см ² /г	4500–6500	8000–10000	10000–12000

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КОБАЛЬТА ОБЕСПЕЧИВАЕТ:

- повышение плотности;
- снижение ликвационной неоднородности;
- измельчение макрозерна и фрагментов микроструктуры металла отливок.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



АЛЮМИНИЕВЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ
И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ НИХ, СЛОИСТЫХ
АЛЮМОСТЕКЛОПЛАСТИКОВ (СИАЛ)**

Сопровождение промышленного производства, решение научных и технических задач в области материаловедения алюминиевых сплавов.

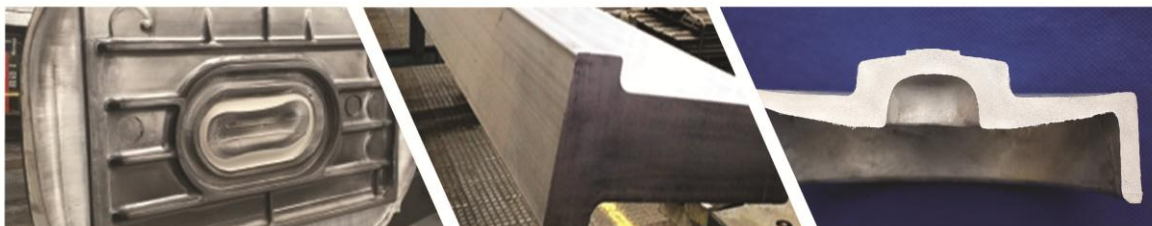
Термическая обработка полуфабрикатов
и деталей из алюминиевых сплавов

до **30 000 кг** заготовок деталей
в год

Металлографический анализ структуры
алюминиевых сплавов

300 шт. образцов
в год

Полуфабрикаты из новых алюминиевых деформируемых сплавов



Гибридные материалы на основе листов алюминия



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку и технологическое сопровождение производства алюминиевых деформируемых сплавов и слоистых алюмо-стеклопластиков (СИАЛ);
- проведение работ по выявлению причин разрушения изделий и производственного брака полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов;
- проведение термической обработки алюминиевых сплавов.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ВЫСОКОМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ



Производственные
мощности:

60 000 м² углеродных тканей
в год

9 пропиточных линий

350 000 м² препрегов
в год

90 000 кг связующих
в год



В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны углепластики, стеклопластики и органопластики с рабочей температурой от -60 до +350°C.



Разработанные материалы применяются в различных изделиях авиационного назначения.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- углеродные ткани – ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-2.200Т, ВТкУ-3;
- углепластики – ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-39/ВТкУ-2.280, ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-28/SYT55(S), ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-30K.UMT49, ВКУ-30K.SYT49(S), ВКУ-57, ВКУ-45Ж/UMT-12K.ОЖН, ВКУ-45/UMT-3K.PTH, ВСП-3M/SYT55(S)-12K, ВСП-3M/ВТкУ-2.280, КМУ-11-M-2.200, ВКУ-38ТР, ВКУ-38ЖН;
- стеклопластики – ВПС-48/7781, ВПС-48/120, серия КМКС-2м. и КМКС-4, ВПС-53/120, ВПС-53/Т-25, ВСП-3М/Т-25, ВПС-31, ВПС-47/7781, ВПС-59/290, ВПС-42ПТ-64, ВПС-39П, СТ-69Н;
- органопластики – Органит 11ТЛ, Органит 12Т(М), ВКО-20, ВКО-2ТБ, Оргалон АФ-1М;
- гибридные материалы – ВКГ-5, ВСП-3М/ВБМПН-10-400/SYT45-3К.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

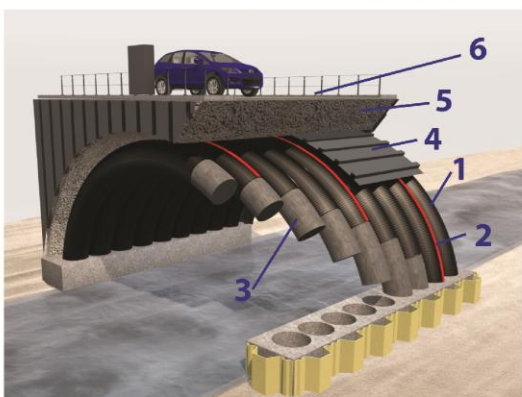
на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

**РАЗРАБОТАНЫ И РЕАЛИЗОВАНЫ
В КОНСТРУКЦИЯХ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ГРАЖДАНСКИХ ОТРАСЛЕЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**



БЫСТРОВОЗВОДИМЫЙ МОСТ



- 1 – арочные элементы (углепластик ВКУ-51);
- 2 – датчики контроля напряженно-деформированного состояния на базе информкомпозитов;
- 3 – бетон;
- 4 – профнастил (стеклопластик ВПС-58);
- 5 – песчано-гравийная смесь;
- 6 – дорожное покрытие.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- углеродные ткани – ВТКУ-2.200, ВТКУ-2.280, ВТКУ-2.200Т, ВТКУ-3;
- строительство быстровозводимых мостов с применением арочных оболочек из углепластика и листов профилированного настила до 20 м в соответствии с проектной документацией на мост «под ключ»;
- систему мониторинга мостового сооружения «под ключ» (ТУ26.51-014-07545412–2017) для отслеживания нагружения в режиме «реального времени»;
- лицензию на изготовление связующего ВСВ-43, арочных элементов из ВКУ-51, профнастила из ВПС-58;
- системы мониторинга.

ПКМ ДЛЯ СИЛОВЫХ СБОРОК



ПРЕИМУЩЕСТВА ИЗДЕЛИЙ:

- класс горючести – трудногорючие;
- водопоглощение 0,1%;
- высокая стойкость к агрессивным средам и коррозии.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- эпоксидное связующее ВСЭ-39 (пултрузия/инфузия);
- стеклопластик ВПС-61;
- опорные плиты;
- углепластик ВКУ-49;
- электроизолирующие стяжки.

МАССА ИЗДЕЛИЯ
СНИЖЕНА НА

35%
(С 80 ДО 50 КГ)



ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ, РЕЗИН
И ПОЛИМЕРНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ
И ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.
ВЕДЕТСЯ РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР
ДАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Производственные
мощности

5 000 кг полисульфидных
герметиков
в год
20 000 кг силиконовых
герметиков
в год

10 000 кг полимерных
теплозащитных
и огнезащитных
материалов
в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- тиоколовые герметики: ВЭР-1, ВИТЭФ-1Б, ВИТЭФ-2НТ, ВТК-1-29, ВГМ-Л;
- силиконовые герметики: ВИКСИНТ КТМ, Пеногерметик ВПГ-300М, ВИКСИНТ У-20-92, ВИКСИНТ У-20-99, ВГМ-Л-3;
- полимерные теплозащитные и огнезащитные материалы: 1-ВШ, ВШ-4, ВЗО-9, ВЗО-9Х, ВОЗП-4, ВШ-РС-1, ТЗР-5М, ВТИ-3, ВШ-27Ф;
- теплоаккумулирующие материалы: В-ТАМ-50, ВТА-55, В-ТАМ-80, В-ТАМ-130;
- резина: ВР-38М, ВР-42;
- профилактические составы: ВИПС-1.

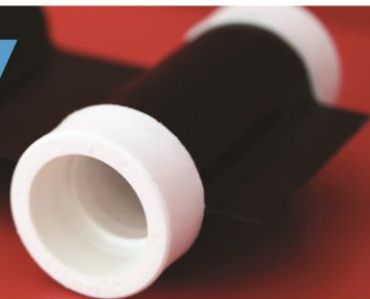
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

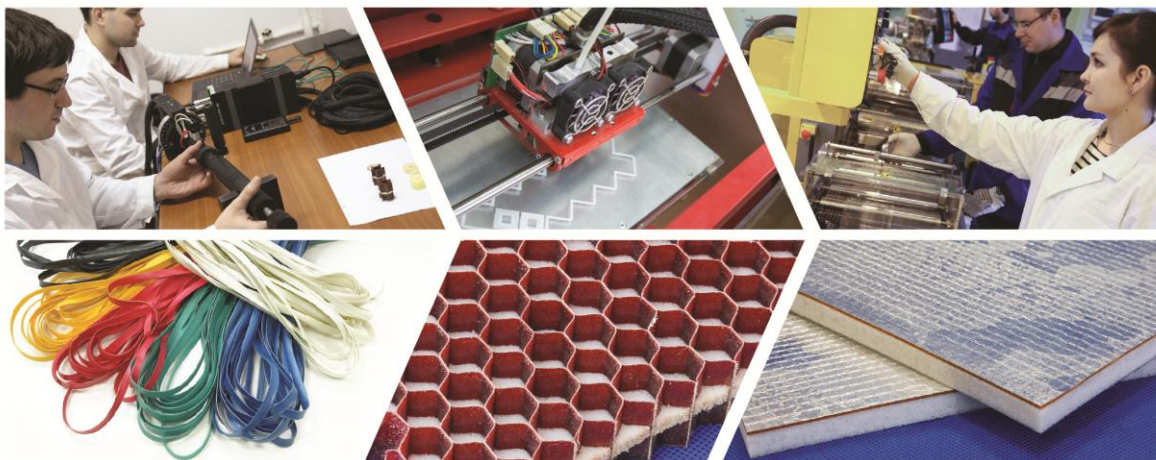
ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

**ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**



**Производственные
мощности**

до 5 000 кг	литьевых термопластов в год	5 000 м ²	тканепленочных материалов в год
500 кг	вибропоглощающих материалов в год	750 м ²	акустических материалов в год
200 кг	термопластичных композиций для 3D-печати в год	2 250 м ²	ССП покрытия в год
до 5 000 кг	полировочных и шлифовальных паст в год		



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- литьевые термопласты и термозластопласты марок: ПК-М-2, ВТП-1-Л, ВТП-5, ВТП-7, ПА-12-Л, ВТЭП-1-Л, ВТЭП-3-Л, ВТП-12;
- термопластичные ПКМ марок: КТМС-1П, ВПС-38-Т, ВКУ-65, ВКУ-71;
- термопластичные композиции для 3D-печати: ВТП-9, филамент на основе ПА-12Л, филамент на основе ПЭЭК;
- полировочная паста ВИАМ-3;
- шлифовальная паста М-20;
- вибропоглощающие материалы: ВТП-1В, ВТП-2В, ВТП-3В;
- звукопоглощающие материал-конструкция марки ВЗМК-1 и композиционная декоративная панель марки ВТИ-26;
- тканепленочные материалы марок: ВРТ-9, ВРТ-10, ВРТ-11, ВРТ-12, Полиплекс;
- пенопласты: ВПП-1, ВПП-5, ВПП-5/1.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ



Испытательный центр
НИИ «Курчатовский
институт» – ВИАИ
включает в себя:

>700 единиц испытательного
оборудования

>1000 видов исследований
и испытаний

>400 единиц исследовательского
оборудования



Испытательный центр аккредитован Федеральным агентством воздушного транспорта (Росавиация) в качестве технически компетентного испытательного центра



Испытательный центр аккредитован в национальной системе аккредитации (Росаккредитация)

Испытательный центр имеет аттестат аккредитации группы компаний Safran, подтверждающий соответствие процедурам GRP.0087 «Перечень требований к поставщикам Safran, участвующим в производстве продукции группы» и GRM-0123 «Руководство для поставщиков»



Техническая компетенция Испытательного центра признана Российским морским регистром судоходства

Испытательный центр аттестован филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России в качестве испытательного подразделения, соответствующего требованиям к технической компетентности и независимости, предъявляемым в руководящем документе РД В 319.02.70-08 «Аппаратура, приборы, устройства военного назначения. Требования к испытательным подразделениям и порядок их аттестации» (включая ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»)



Московский и Геленджикский центры климатических испытаний НИИ «Курчатовский институт» – ВИАИ включены в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC

ИЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- физико-механические испытания;
- спектральные, химико-аналитические исследования;
- разработку и поставку стандартных образцов материалов;
- исследования теплофизических свойств;
- исследования методами неразрушающего контроля;
- исследования на климатическую, микробиологическую стойкость и пожаробезопасность;
- металлофизические исследования.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru; isp.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru