

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2025 (ICMSSTE 2025)

Материалы международной
научно-практической конференции

ЯЛТА
27-30 мая 2025 г.

Симферополь 2025

Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2025 (ICMSSTE 2025): материалы международной научно-практической конференции (27-30 мая 2025 г.) / отв. редактор В.В. Дядичев. – Симферополь: ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», 2025. – 176 с.

Редакционная коллегия

Менюк Сергей Григорьевич, кандидат экономических наук, доцент, ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»;

Мельник Анастасия Юрьевна, ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»;

Пояркова Ирина Владимировна, ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского».

Настоящий сборник составлен по итогам Международной научно-практической конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2025» (ICMSSTE 2025), состоявшейся в г. Ялта 27-30 мая 2025 г. Материалы предназначены для научных и педагогических работников, преподавателей, аспирантов, магистрантов и студентов с целью применения в научно-исследовательской и педагогической деятельности.

Ответственность за аутентичность и точность цитат, имен, названий и иных сведений, а также за соблюдение законодательства об интеллектуальной собственности несут авторы публикуемых материалов.

При перепечатке материалов статей международной научно-практической конференции ссылка на материалы статей обязательна

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1 Материаловедение и физикохимия материалов.....	6
<i>Цветнов М.А., Арефьева О.Д., Кондриков Н.Б.</i> Адсорбенты из рисовой шелухи. Сравнительное исследование поглотительной способности	6
<i>Евдокимов А.А., Венедиктова М.А., Пушница А.С.</i> Полимерные огнезащитные покрытия разработки НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ.....	14
Секция 2 Металлические материалы: структура, свойства, технологии, оборудование	20
<i>Марданишина Т.М., Яковцева О.А., Кищик М.С., Михайловская А.В.</i> Влияние всесторонней изотермическойковки на параметры структуры сплавов системы Al-Mn легированных медью, магнием и цирконием.....	20
<i>Пасюта А.В.</i> Исследование механических и эксплуатационных свойств сталей для медицинского инструмента	23
<i>Щербаков А.А., Уий Д., Чеверикин В.В., Палачева В.В., Головин И.С.</i> Кинетика формирования равновесной L12 структуры из неравновесного состояния D0 ₃ и D0 ₁₉ в сплавах типа Fe ₃ Ga	26
Секция 3 Неметаллические материалы: структура, свойства, технологии, оборудование	29
<i>Нечепоренко Д.И.</i> Получение и исследование изделий на основе полимерных материалов и металлических порошков	29
<i>Старков А.И.</i> Полимерные композиционные материалы пониженной горючести на основе клеевых препрегов.....	34
<i>Салимов И.Э., Бабашов В.Г., Беспалов А.С.</i> Исследование влияния состава теплозвукоизоляционных материалов на их физико-механические и гидрофобные свойства	47
Секция 4 Композиционные и порошковые материалы.....	51
<i>Кузнецова Е.В., Смирнов А., Гусаров А.В., Курмышева А.Ю., Мелешкин Я.Р.</i> Исследование реологических свойств высоконаполненных керамополимерных смесей на основе полиамида 12 с добавлением оксида графена	51
<i>Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Быстрикова Д.В., Грачева А.Д., Городилова Н.А.</i> Разработки НИЦ Курчатовский институт – ВИАМ в области изготовления полимерных композиционных материалов безавтоклавным формованием.....	56
<i>Меденников О.А., Хлиян З.Д., Раджабов А.М., Шабельская Н.П.</i> Люминофор на основе сульфида кальция из фосфогипса, легированный ионами марганца	60
<i>Корепина Д.П., Логинова И.С., Солонин А.Н.</i> Исследование нового алюминиевого композиционного материала с большой долей керамических частиц полученного методом селективного лазерного плавления.....	64
<i>Палоник А.А.</i> Исследование свойств многослойных композитных изделий бытового назначения.....	69
<i>Южанина А.К.</i> Исследование структуры и твердости композитных материалов на основе полипропилена.....	75

Секция 5 Строительные материалы: структура, свойства, технологии, оборудование ..80	
<i>Биленко Г.Р.</i> Контроль карбонизации строительных изделий из сталеплавильного шлака по электропроводности.....80	80
<i>Белов В.В., Смирнов М.А.</i> Компьютерная оптимизация зернового состава заполнителей и свойств дорожного бетона.....86	86
<i>Dergunova V.V., Chaplinskaya V.K., Dergunova E.S., Goncharova M.A.</i> The possibility of using urease bioadditives to increase the frost resistance of concrete composites.....90	90
<i>Провоторов А.А., Тарарушкин Е.В.</i> Исследование кинетики набора прочности фосфогипса .93	93
<i>Артеменко С.О.</i> Энергетическая эффективность кровельной теплоизоляции 98	98
<i>Пузатова А.В.</i> Корреляция между тепловыделением и набором прочности модифицированных цементных композитов 101	101
<i>Евдокимов А.А.</i> Технологические особенности возведения арочных быстровозводимых мостовых сооружений.....106	106
Секция 7 Нанесение покрытий и обработка поверхности 114	114
<i>Волосова М.А., Митрофанов А.П., Мустафаев Э.С., Федоров С.В., Коротков И.А.</i> Исследование влияния условий магнетронного распыления на характеристики осажденных покрытий TiB_2 114	114
<i>Арадейб А.О., Чубиева Е.С., Вовк М.П., Гилимханова Л.Д., Корневский Е.Л., Джумаев П.С.</i> Термодинамическая стабильность высокоэнтропийных покрытий $Ti-Ta-Zr-Mo-Nb$ и расчет геометрии сегментированных мишеней для их нанесения.....120	120
<i>Чубиева Е.С., Джумаев П.С., Коломыцев К.А., Арадейб А.О.А., Корневский Е.Л.</i> Стойкость мах-фазных покрытий Cr_2AlC , полученных методом магнетронного распыления, к высокотемпературному окислению на воздухе 125	125
Секция 8 Моделирование структуры, свойств материалов 129	129
<i>Вьюшин Е.О.</i> Расчет механических свойств сплавов системы $Al-Mg-Zn-Cu-PZM$ с использованием алгоритмов машинного обучения 129	129
<i>Казакова А.А.</i> Исследование и моделирование влияния Al и Mn на прочность стали системы $Fe-Mn-Al-C-Si$ 133	133
Секция 10 Обработка материалов давлением 138	138
<i>Зиневич С.А.</i> Экструзионная технология переработки разнородных многослойных вторичных материалов 138	138
<i>Кожичкин В.М.</i> Влияние известнякового наполнителя на качество получаемых экструзионных изделий 143	143
Секция 14 Методы контроля и анализа материалов 148	148
<i>Гильфанов Р.Х., Мокочунина Т.В., Лимонов Д.Н.</i> Гиридный метод оценки плавящего действия твердых противогололедных материалов 148	148
<i>Мирошников В.В., Гречишкина Н.В., Дикий Р.А.</i> Магнитный контроль изделий сложной геометрической формы 151	151
<i>Мирошников В.В., Гречишкина Н.В., Неделько А.А.</i> Мониторинг целостности зубьев шестерен в процессе ее эксплуатации 154	154

Секция 15 Аддитивные технологии.....	157
<i>Гневашев Д.А., Яфаева Р.А.</i> Разработка технологии изготовления индивидуальной ортопедической стельки с применением аддитивного производства	157
<i>Гончаров Е.С., Вдовин Р.А., Фирсин А.О., Марканов И.Д.</i> Влияние технологических параметров FDM печати на качество поверхностного слоя получаемых изделий	163
<i>Алексеев В.П., Хаймович А.И., Степаненко И.С., Колмаков А.Г.</i> Моделирование свойств металл-матричного композита $AlSi10Mg-Al_2O_3$, полученного методом селективного лазерного сплавления.....	170

Секция 1

Материаловедение и физикохимия материалов

АДСОРБЕНТЫ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ

Цветнов М.А., Арефьева О.Д., Кондриков Н.Б.

Дальневосточный Федеральный университет
Россия, 690922, г. Владивосток, п. Аякс, 10
e-mail: tsvetnov.ma@dvfu.ru

Аннотация. Исследованы сорбционные свойства 3 – х образцов из рисовой шелухи в сравнении с березовым активированным углем (БАУ) в статических и динамических условиях. Получены изотермы адсорбции красителя метиленового голубого, корреляционный анализ которых показал, что адсорбция метиленового голубого на БАУ и ТШР подчиняется уравнению Ленгмюра, а на ЗРШ и ВДУ –уравнению Фрейндлиха. Получены фронтальные выходные кривые насыщения для 4 – х концентраций раствора метиленового голубого на исследованных образцах. Определено, что защитное действие образца ТШР превышает таковое для БАУ.

Введение

Экологизация агропромышленного комплекса в первую очередь должна препятствовать негативному воздействию технологических процессов на состояние окружающей среды. Кроме того, целесообразно пересмотреть сложившиеся технологические процессы, наносящие ущерб окружающей среде. Основные цели, к которым стремятся при экологизации производства – уменьшение техногенной нагрузки, поддержание природного потенциала путем самовосстановления и режима естественных процессов в природе, сокращение потерь, комплексность извлечения полезных компонентов, использование отходов в качестве вторичных ресурсов.

Серьезной проблемой при переработке сельскохозяйственной продукции является образование отходов, в частности рисовой шелухи (РШ). РШ можно использовать для упаковки, для изготовления абразивов, термо- и звукоизоляторов, сорбентов для очистки сточных вод, воздуха, для улучшения структуры почв, в качестве топлива, наполнителя для пластмасс, смол, склеенной фанеры, строительных материалов, добавок в корм животным. Особую ценность этим отходам, как химическому сырью, придает их естественный возобновляемый характер. Если создать технически и технологически приемлемые способы переработки РШ, то можно надеяться на их вовлечение в комплексную переработку с получением ряда ценных неорганических и органических продуктов, имеющих широкий спектр практического применения.

Материалы растительного происхождения, прежде всего, представляют практический интерес в качестве сырья для получения сорбентов [1, 2]. Низкая стоимость, технологичность приготовления сорбентов стимулируют исследования, направленные на получение новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья.

Благодаря физическим свойствам и высокому содержанию в РШ диоксида кремния и целлюлозы можно получать сорбенты, обладающие различной поглотительной способностью в зависимости от способа получения и от сорта сырья.

Сорбенты на основе РШ обладают уникальной возможностью эффективно сорбировать радионуклиды и тяжелые металлы. Апробирована сорбция редкоземельных металлов из модельных растворов [3]. В литературе наблюдается большой интерес к применению РШ как нефтесорбента [3, 4]. Нефтепоглощающая способность РШ после специальной обработки достигает 6-10 кг/кг. Насыщенный нефтепродуктами сорбент не тонет и легко собирается с

водной поверхности, подлежит регенерации и повторному использованию или может служить высококалорийным топливом. Сорбент не требует особых условий для транспортировки и хранения, особых приспособлений для нанесения на нефтяные пятна [3].

Серьезную опасность загрязнению водоемов представляют синтетические красители, широко применяющиеся в разнообразных отраслях народного хозяйства. В большинстве технологических операций по производству и применению синтетических красителей образуются загрязненные сточные воды, характерной особенностью которых является их интенсивная окраска. В сточных водах красильно-отделочных предприятий содержатся также и поверхностно-активные и текстильно-вспомогательные вещества. Разнообразие содержащихся ингредиентов, которые в большинстве своем являются токсичными и биохимически трудноокисляемыми, обуславливает чрезвычайную сложность обезвреживания данной категории промышленных сточных вод [5].

Одним из самых перспективных и эффективных процессов для извлечения из воды органических веществ является сорбция. Широкое внедрение этого метода для очистки сточных вод от красителей сдерживается с одной стороны выбором адсорбента, обладающего достаточной адсорбционной емкостью по отношению к красителям, с другой стороны, сложностью регенерации сорбента. Поэтому значительная часть работ посвящена поиску рациональных способов получения и использования дешевых адсорбентов для очистки сточных вод от ПАВ и красителей [6-8].

В настоящее время большой интерес вызывают адсорбенты на основе отходов растительного сырья [7]. Поэтому цель настоящей работы – исследовать сорбционные свойства сорбентов, полученных на основе рисовой шелухи в сравнении с березовым активированным углем (БАУ).

Экспериментальная часть

В качестве адсорбата был выбран краситель – метиленовый голубой. Некоторые его физико-химические свойства представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства метиленового голубого.

Характеристика	Величина
Молярная масса	409,5
Площадь молекулы, м ²	(175-200)·10 ⁻²⁰
Молярный объем, см ³ /моль	(4,3-4,2)·10 ²
Молярный объем в микропорах, см ³ /моль	3,7·10 ²
Растворимость (C _s), ммоль/л	33,2±0,6

В качестве сорбентов использованы продукты переработки РШ – зола рисовой шелухи (ЗРШ), термическая шелуха риса (ТШР), высокодисперсный углерод (ВДУ). Физико-химическая характеристика и способ получения данных материалов даны в таблице 2. Для сравнения был выбран хорошо изученный и широко применяемый уголь БАУ (таблица 3).

Таблица 2. Физико-химическая характеристика сорбентов из рисовой шелухи.

Сорбент	Состав	Получение	Содержание (%)		Результаты РФА
			SiO ₂	C	
ЗРШ	SiO ₂ +nC	Обжиг на воздухе при 650 °С	95,0	2,0	Аморфное
ТШР		Термолиз при недостатке воздуха	50,5	48,5	
ВДУ	C	Обработка ТШР плавиковой кислотой с последующей сушкой	-	100	

Таблица 3. Свойства угля БАУ.

Показатель	$V_{\text{микропор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезопор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макропор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$
Параметры пористой структуры угля БАУ	0,22-0,25	0,08-0,1	1,35-1,45	1,6
Удельная площадь, $\text{м}^2/\text{г}$	600			
Содержание С, %	95			

Обработка рисовой шелухи и получение из нее сорбентов велись по методике [9].

Методика проведения сорбционных измерений

Методика проведения сорбционных измерений в статистических условиях

Исходные и равновесные концентрации адсорбата определяли фотоколориметрическим методом. Величину адсорбции рассчитали по формуле 1.

$$\Gamma_i = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) \times V_{\text{раств}}}{m \times 1000} \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация адсорбата, ммоль/л;
 $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация адсорбата, ммоль/л;
 m – масса навески сорбента, г;
 $V_{\text{раств}}$ – объем равновесного раствора, мл;
 Γ_i – адсорбция, ммоль/г.

По данным расчета строили графики изотерм адсорбции в координатах $\Gamma - C_p$.

Изотерма сорбции была аппроксимирована уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина.

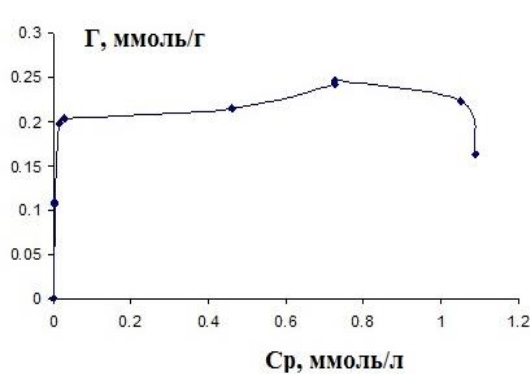
Методика проведения сорбционных измерений в динамических условиях

Измерение адсорбции метиленового голубого проводили в динамических условиях следующим образом. На дно стеклянной трубки диаметром 1 см помещали вату, засыпали 0,2 г образца адсорбента, прижимали другим куском ваты и слегка утрамбовывали стеклянной палочкой. Подачу раствора в колонку устанавливали самотеком таким образом, чтобы на выходе из колонки скорость составляла 1 мл/мин.

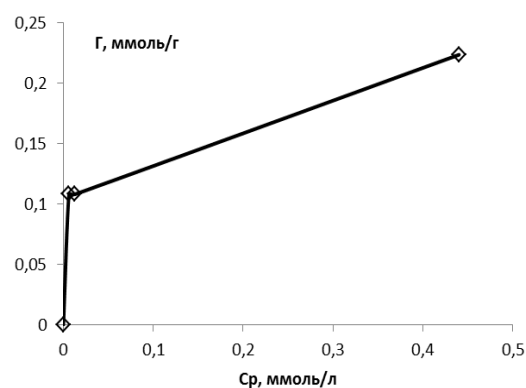
Вначале из колонки вытекал бесцветный раствор. Это означало, что вещество полностью поглощалось в слое адсорбента и из колонки выходил практически чистый растворитель. Его собирали в отдельные колбы до появления слабой окраски и измеряли объем до проскока. После появления окрашенного элюата отбор проб вели в градуированные колбы по 10 мл. Отбор проб продолжили до того момента, пока концентрация метиленового голубого на выходе не стала равна концентрации на входе (т.е. до установления адсорбционного равновесия по всему слою адсорбента). Концентрацию определяли фотоколориметрическим методом. Для каждого образца строили фронтальную выходную кривую насыщения в координатах: концентрация (С) – пропущенный объем раствора (V).

Обсуждение результатов

На рис. 1, 2 представлены изотермы адсорбции метиленового голубого на угле БАУ и 3-х образцах из рисовой шелухи: ЗРШ, ТШР и ВДУ соответственно. Величина максимально достигаемой адсорбции красителя на образцах ЗРШ и ТШР не уступает углю БАУ, а для ВДУ несколько превосходит её. Такое поведение связано с высоким содержанием углерода в последнем образце.

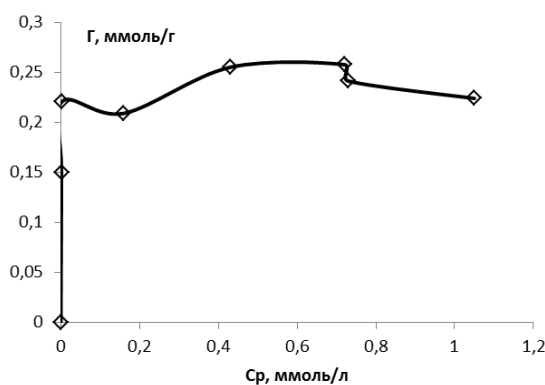


а)

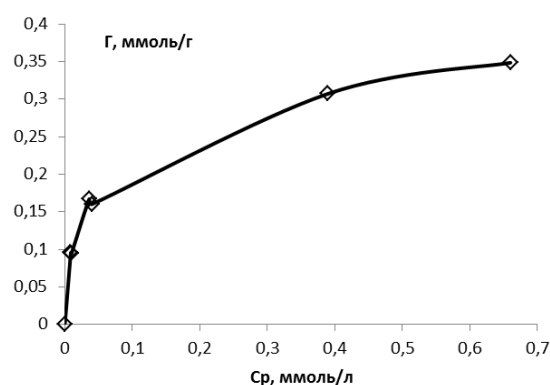


б)

Рисунок 1. Адсорбция метиленового голубого на угле БАУ (а) и ЗРШ (б).



а)



б)

Рисунок 2. Адсорбция метиленового голубого на адсорбенте ТШР (а) и ВДУ (б).

Корреляционный анализ показал, что адсорбция метиленового голубого на БАУ и ТШР подчиняется уравнению Ленгмюра, а на ЗРШ и ВДУ – уравнению Фрейндлиха (табл. 4). Одинаковое сорбционное поведение для БАУ и ТШР вероятно связано со сходными условиями их получения из растительного сырья – пиролиз при недостатке воздуха, что приводит к формированию поверхностей со схожими свойствами. Образцы ЗРШ и ВДУ получают в виде высокодисперсных фракций с частицами малого размера, благодаря чему возможно некоторое удерживание поглощаемого вещества в межчастичном пространстве, изотермы сорбции в этом случае не могут подчиняться уравнению Ленгмюра.

Таблица 4. Корреляционный анализ изотерм адсорбции метиленового голубого.

Образец	Коэффициент достоверности аппроксимации по уравнению адсорбции		
	Ленгмюра	Фрейндлиха	Дубинина
БАУ	0,67	0,32	0,37
ЗРШ	0,04	0,33	0,29
ТШР	0,75	0,57	0,59
ВДУ	0,95	0,99	0,99

Выходные фронтальные кривые насыщения при различных концентрациях метиленового голубого, полученные в динамических условиях для образца ЗРШ представлены на рис. 3, 4, для ТШР – на рис. 5, 6, для ВДУ – на рис. 7, 8 и для БАУ, взятого в качестве сравнительного образца, - на рис. 9, 10.

Как видно из рис. 3-10, с увеличением концентрации питающего раствора, объем до проскока уменьшается. При увеличении концентрации метиленового голубого от 0,01875 г/л

до 0,15 г/л объем полностью очищенного раствора для ЗРШ уменьшается со 135 до 10 мл (рис. 3, 4), для ТШР – с 240 до 24 мл (рис. 5, 6), для ВДУ – с 154 мл до 28 мл (рис. 7, 8), для угля БАУ – с 228 мл до 12 мл (рис. 9, 10).

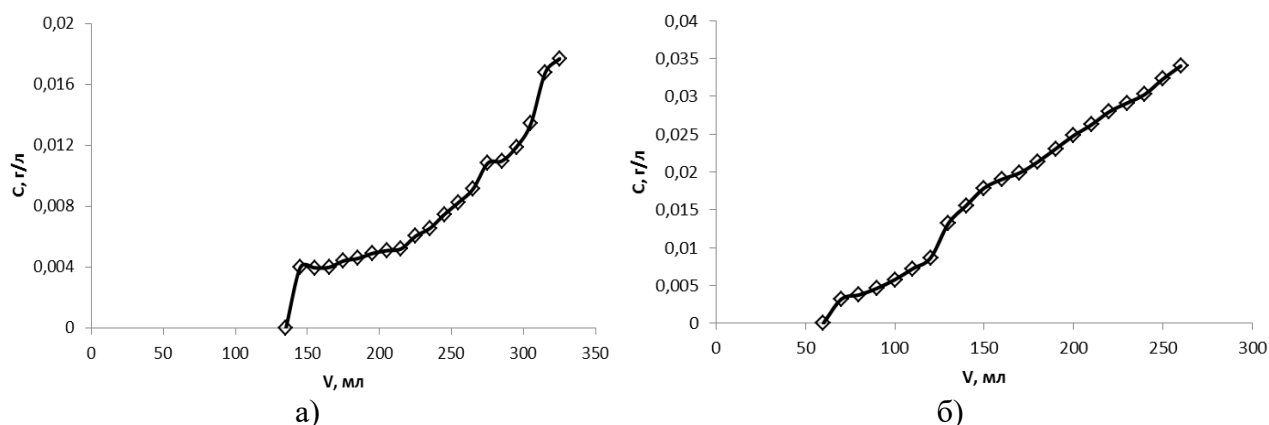


Рисунок 3. Фронтальная выходная кривая насыщения образца ЗРШ метиленовым голубым с концентрацией 0,01875 г/л (а) и 0,0375 г/л (б).

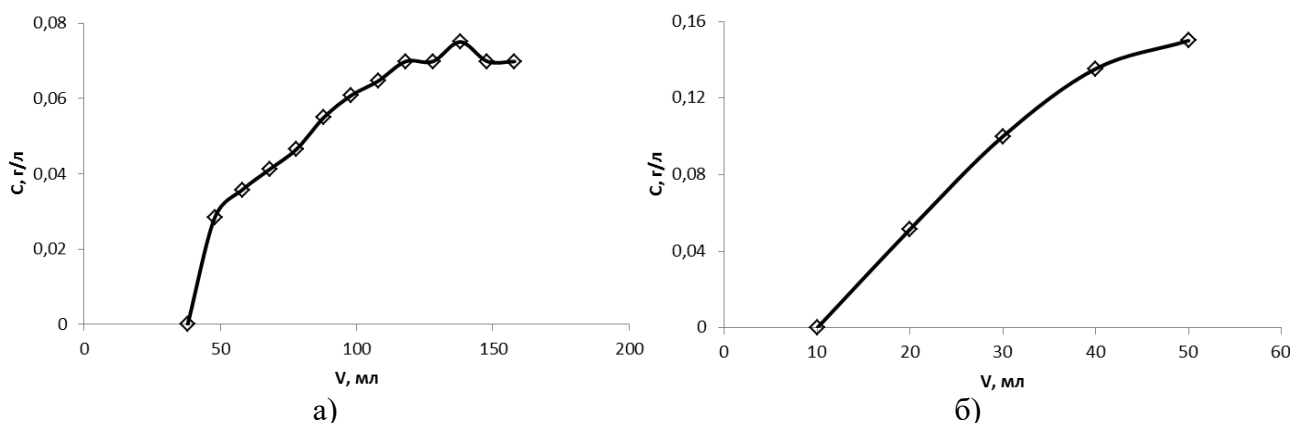


Рисунок 4. Фронтальная выходная кривая насыщения образца ЗРШ метиленовым голубым с концентрацией 0,075 г/л (а) и 0,15 г/л (б).

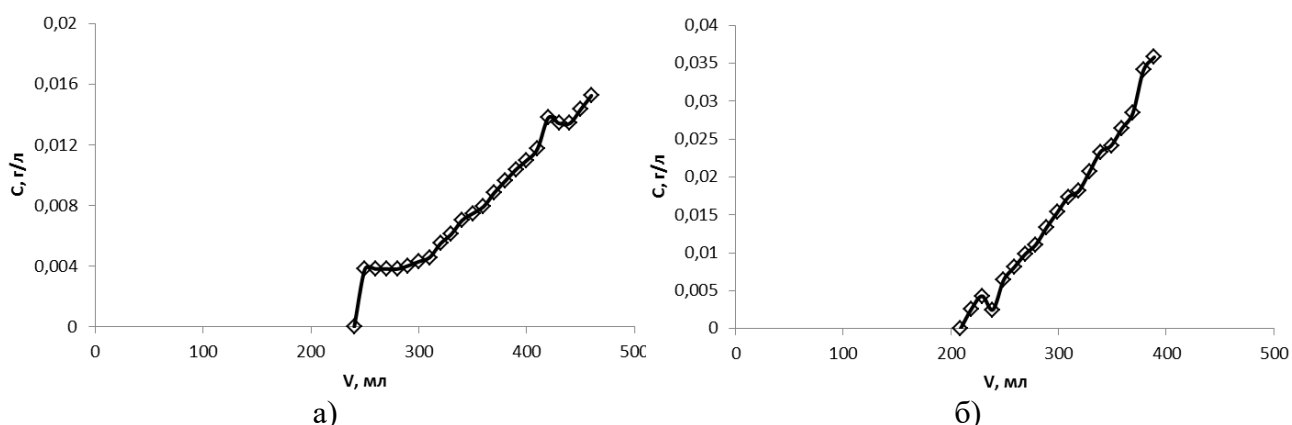


Рисунок 5. Фронтальная выходная кривая насыщения образца ТШР метиленовым голубым с концентрацией 0,01875 г/л (а) и 0,0375 г/л (б).

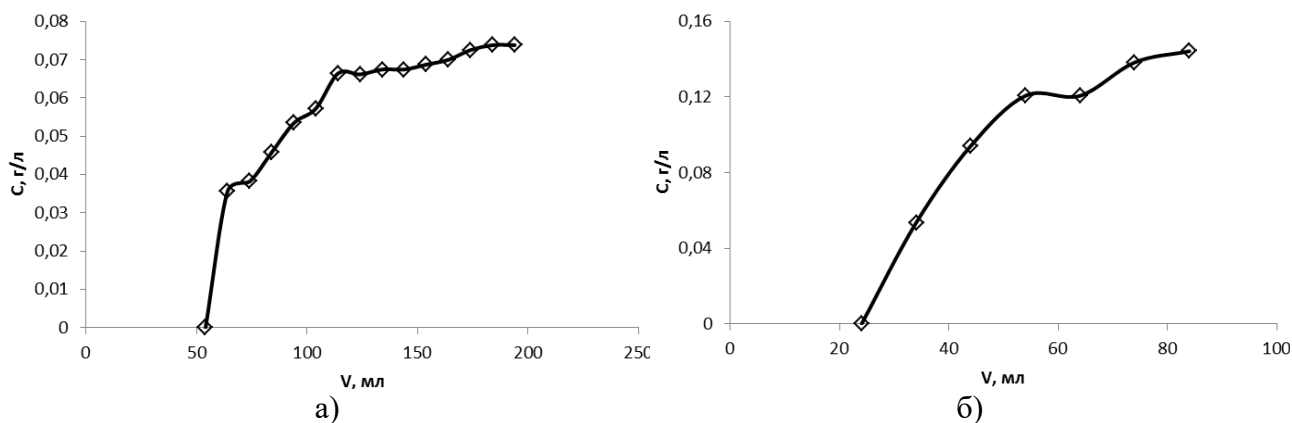


Рисунок 6. Фронтальная выходная кривая насыщения образца ТШР метиленовым голубым с концентрацией 0,075 г/л (а) и 0,15 г/л (б).

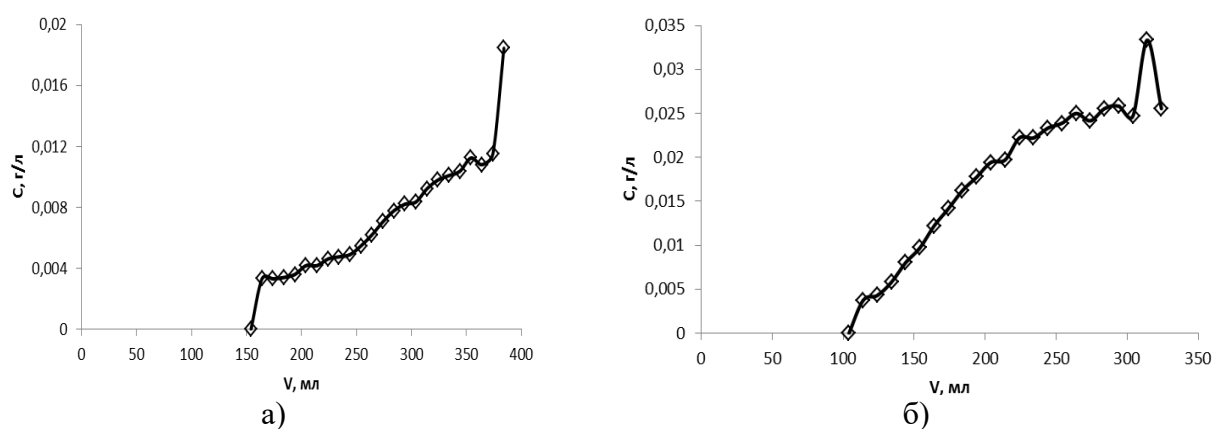


Рисунок 7. Фронтальная выходная кривая насыщения образца ВДУ метиленовым голубым с концентрацией 0,01875 г/л (а) и 0,0375 г/л (б).

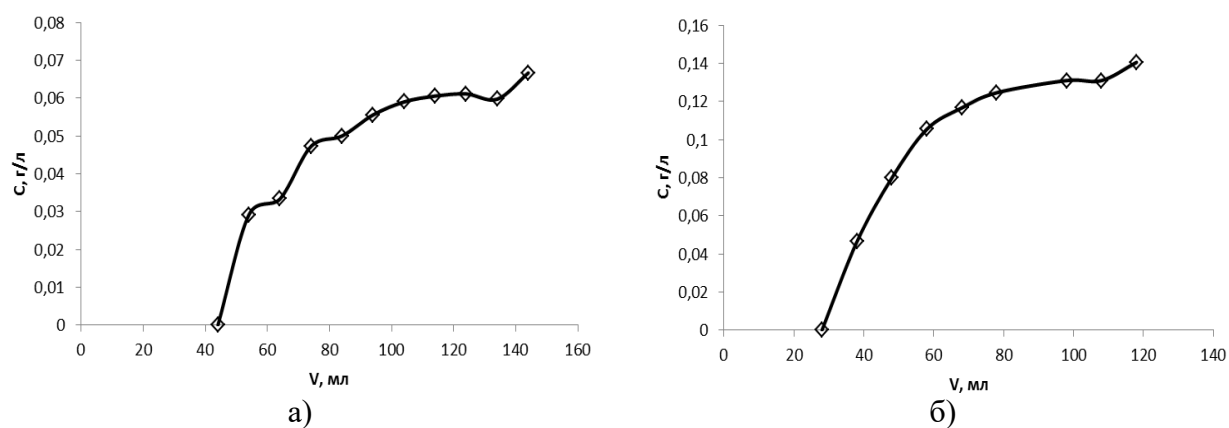


Рисунок 8. Фронтальная выходная кривая насыщения образца ВДУ метиленовым голубым с концентрацией 0,075 г/л (а) и 0,15 г/л (б).

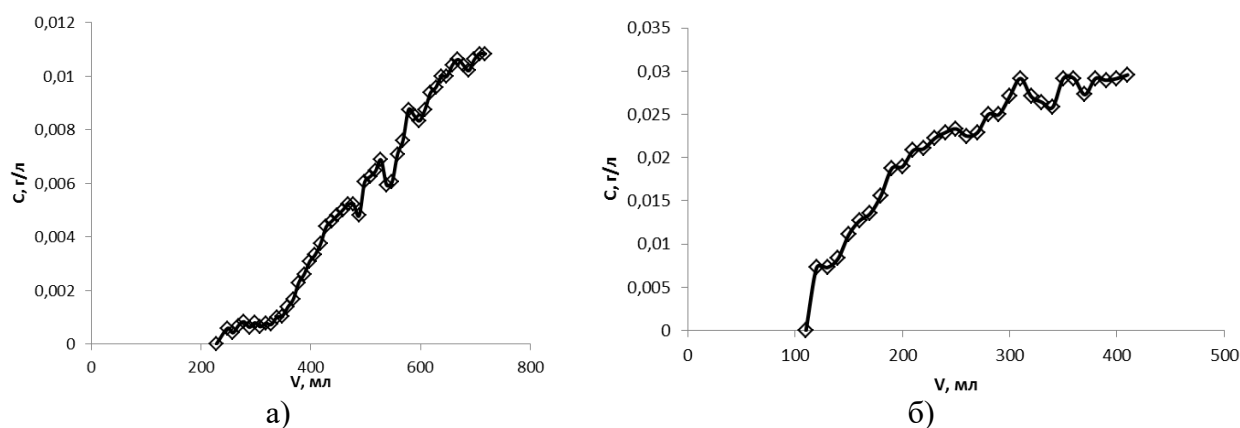


Рисунок 9. Фронтальная выходная кривая насыщения угля БАУ метиленовым голубым с концентрацией 0,01875 г/л (а) и 0,0375 г/л (б).

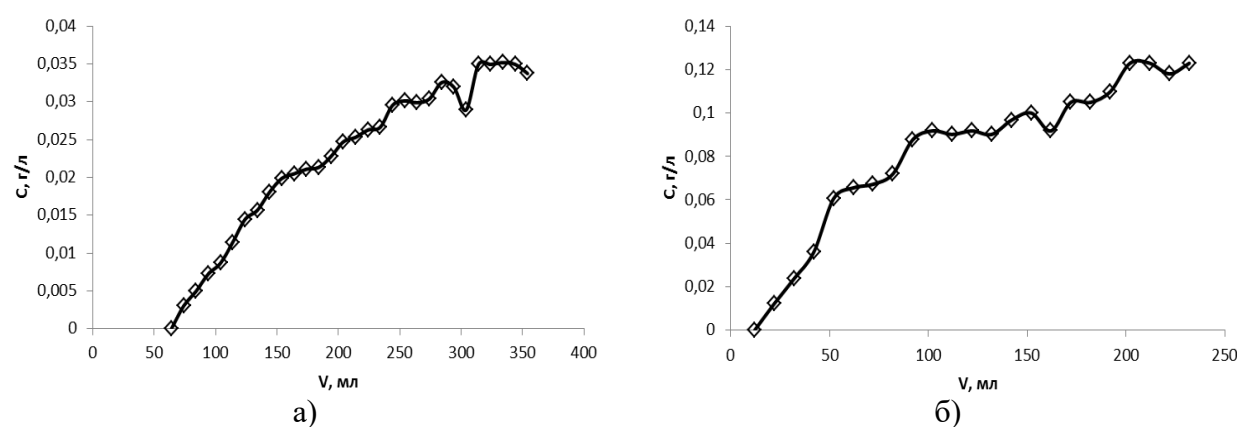


Рисунок 10. Фронтальная выходная кривая насыщения угля БАУ метиленовым голубым с концентрацией 0,075 г/л (а) и 0,15 г/л (б).

Объем проскока метиленового голубого при различных концентрациях для сорбентов БАУ, ЗРШ, ТШР и ВДУ по увеличению можно расположить в следующие ряды:

0,01875 г/л: ЗРШ < ВДУ < БАУ < ТШР

0,0375 г/л: ЗРШ < ВДУ ~ БАУ < ТШР

0,075 г/л: ВДУ < ЗРШ < ТШР ~ БАУ

0,15 г/л: ЗРШ-1 ~ БАУ < ТШР < ВДУ

По полученным результатам видно, что для образца ТШР объем проскока при всех концентрациях остается больше, или сравнимым со значением для БАУ. Поскольку объем до проскока – это объем полностью очищенного раствора, и таким образом он может служить характеристикой защитного действия сорбента, то у образца ТШР это защитное действие не уступает углю БАУ.

Заключение

В статических условиях исследована сорбция метиленового голубого на образцах из обработанной рисовой шелухи ЗРШ, ТШР, ВДУ в сравнении с углем БАУ. Проверена коррелированность полученных изотерм сорбции с уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина. Показано, что образец ВДУ может быть рекомендован для использования при адсорбции метиленового голубого в статических условиях.

В динамических условиях исследовано сорбционное поведение сорбентов из рисовой шелухи в сравнении с углем БАУ. Определено, что защитное действие образца ТШР превышает таковое для БАУ, а также для образцов ЗРШ и ВДУ.

Список литературы

1. Никонов, Т. К. Гидролиз и лесохим. пром-ть / Т. К. Никонов, Л. Ф. Бурковская, Н. А. Артамонова, Л. Г. Челохсаева, // 1990, № 7. С. 18-19.
2. Даришева, А. Сорбенты нефтепродуктов для поверхностных вод : состояние и перспективы [Электронный ресурс] // БИКИ. 2004. № 1. Режим доступа : <http://www.irea.org.ru>.
3. Бельков, В. М. Методы глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов / В. М. Бельков. - М. : Наука, 1998. - 225 с.
4. Жолбаева, Г. А. Разработка технологии использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента [Электронный ресурс] // БИКИ. 2001. №2. Режим доступа : <http://www.ford.com.ru>.
5. Ливке, В. Л. Коагуляционная доочистка сточных вод анилино-красочной промышленности / В. Л. Ливке, В. И. Островка, И. П. Гендрусева // Химия и технология воды. - 1989. - 11, № 2. - С.185-187.
6. Яковлев, С. В. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности / С. В. Яковлев, Ю. М. Ласков - М. : Стройиздат, 1972. - 312 с.
7. Вдовенко, А. В. Адсорбент для отчистки сточных вод / А. В. Вдовенко, А. В. Лейко М. : Стройиздат, 1980. - С. 54.
8. Брук-Ливинсон, А. В. Исследования адсорбции красителей торфяными углями. Отчистка и использования природных и сточных вод / А. В. Брук-Ливинсон, А. В. Лейко - Минск: Наука и техника, 1973. - С.77-85.
9. Сергиенко, В. И. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи / В. И. Сергиенко, Л. А. Земнухова, А. Г. Егоров, Е. Д. Шкорина, Н. С. Василюк // Ж. Рос. хим. ж. - 2004. - Т. 48, Вып. 3. - С.116-124.

ПОЛИМЕРНЫЕ ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ РАЗРАБОТКИ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»-ВИАМ

Евдокимов А.А., Венедиктова М.А., Пушница А.С.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» – ВИАМ
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, 17
e-mail: lab28@viam.ru

Аннотация. Статья посвящена описанию полимерных огнезащитных покрытий интумесцентного типа, разработанных в НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ для защиты авиационных и строительных конструкций. Показана эволюция данного класса материалов, обусловленная ужесточением требований, предъявляемых к авиационной технике вплоть до материалов, разрабатываемых в настоящее время. Приведены результаты исследований и основные характеристики полимерных огнезащитных покрытий интумесцентного типа, позволяющих препятствовать нагреву защищаемой поверхности при воздействии температуры пламени 1100 ± 50 °С и выше.

Ключевые слова: полимерное огнезащитное покрытие, коэффициент вспенивания, огнестойкость.

Введение

Актуальность и важность проблемы повышения противопожарных мероприятий на транспортных средствах и промышленных объектах обусловлена постоянным ростом огромного материального ущерба, гибели людей и значительного вреда окружающей среды от пожара.

Противопожарная защита и профилактика особенно важна в авиационном, наземном и морском транспорте, так как пожары возникшие на них, имеют зачастую катастрофические последствия.

Одним из способов защиты элементов конструкции от потери несущей способности при пожаре является применение специальных полимерных огнезащитных материалов (ОЗМ), характеризующихся протеканием специфических физико-химических процессов. Эти процессы протекают, как правило, в определенной последовательности по мере нарастания температурного воздействия на композицию, благодаря чему появляется возможность не допускать перегрева конструкций или агрегатов (активная огнезащита).

Данный способ благодаря компактности, простоте использования в изделиях любой формы и габаритов, его высокой технологичности находит все большее применение в разных областях техники и особенно в авиационных изделиях.

Защита конструктивных элементов путем активной огнезащиты достигается за счет того, что при тепловом воздействии в ОЗМ происходят процессы, которые препятствуют как возгоранию, так и переносу тепла к защищаемым поверхностям.

По физико-химическому процессу ОЗМ делятся на:

- вспенивающие;
- коксующиеся;
- теплоаккумулирующие;
- сублимирующие.

Опыт работ, полученный в НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ свидетельствует о том, что наиболее эффективными оказались покрытия вспучивающегося (интумесцентного) типа, поскольку они наиболее полно отвечают комплексу требований FAR-25 (АП-25) по горючести, тепловыделению, огнестойкости и коэффициенту вспенивания.

Основой для создания таких ОЗМ являются термостойкие эластомеры поскольку при нагреве материал покрытия должен переходить в вязкотекучее состояние при этом обладая необходимой вязкостью, в то время когда происходит процесс разложения газообразователя

с выделением летучих продуктов, которые и вспенивают композицию. Заметное увеличение объема покрытия происходит в том случае, когда вязкость системы возрастает, и газообразные пузырьки не успевают покинуть покрытие до момента коксования вспененной массы. Исследованиями показано, что коэффициент поверхностного натяжения, в отличие от характеристик вязкости, не может меняться в широких пределах, благодаря чему возможно образование устойчивого пенококса.

Таким образом, вспенивание огне-теплозащитных покрытий зависит от нескольких процессов: газообразование, переход эластомерной части в жидкое состояние, карбонизации и коксование вспененной части покрытия.

Материалы и методы исследования

Исследования полимерных огнезащитных покрытий производилось путём испытаний следующих основных характеристик:

- коэффициент вспенивания по ГОСТ 27271-2014;
- физико-механические характеристики (плотность по ГОСТ 267-73, предел прочности при отрыве по ГОСТ 14760-69, условная прочность при растяжении по ГОСТ 270-75);
- стойкость материала к воздействию агрессивных жидкостей оценивали путём выдержки образцов ОЗМ в них при 23 ± 2 °С в течение 30 суток по ГОСТ 12020-2018;
- теплофизические характеристики по таким показателям как теплопроводность (ГОСТ Р 57943-2017), удельная теплоемкость (ГОСТ Р 56754-2015), температуропроводность (ГОСТ Р 57943-2017);
- характеристики пожаробезопасности по таким показателям как горючесть (АП-25 п.853 (а), Прил. F, часть I) и огнестойкость (СТО 1-595-20-532-2017 и ММ 1-595-20-244-2005).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ разработаны огнезащитные материалы, которые обеспечивают решение проблем противопожарных мероприятий на транспортных средствах и промышленных объектах. Основные характеристики огнезащитных вспучивающихся покрытий приведены в таблице 1.

Огнезащитный состав ВОЗП-4, разработанный в 1980-е годы получил широкое практическое применение в изделиях авиационной техники. Однако в связи с ужесточением требований, предъявляемых к весу конструкций и охране окружающей среды появилась необходимость разработки нового класса ОЗМ, удовлетворяющих этим требованиям. Так в НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ в 2010-е годы разработаны новые ОЗМ марок ВЗО-9, ВЗО-9х. Это двухкомпонентные системы, отверждающиеся при комнатной температуре, обладающие гораздо меньшей токсичностью при формовании покрытия. Физико-механические свойства ОЗМ марок ВЗО-9 и ВЗО-9х представлены в таблице 2.

Анализ физических свойств огнезащитных материалов показал, что предложенные материалы имеют на 20-25% пониженную плотность по сравнению с ВОЗП-4. Оценка механических свойств показала, что материал ВЗО-9 может быть рекомендован в узлах изделий, которым предъявлено повышенное требование по деформативности в том числе при отрицательной температуре (подвижные элементы, трубопроводы, кабели и др.).

Материал ВЗО-9х рекомендован для изделий, в которых предъявлены повышенные требования по механической прочности.

Для защиты наиболее ответственных узлов авиационной техники, используемых в топливной системе и контактирующих с топливом, маслом и иными средами, к ОЗП выдвигаются дополнительные требования в части стойкости к агрессивным жидкостям.

Результаты проведенных исследований стойкости ОЗМ к воздействию агрессивных сред приведены в таблице 3.

Таблица 1. Основные характеристики огнезащитных вспенивающихся материалов.

Показатель	Материал			
	ВОЗП-4	ВЗО-9	ВЗО-9А	ВЗО-9х
Температурный интервал эксплуатации, °С	-60+ 150	-60+ 150	-60 +150	-60 +120
Плотность, г/см ³	1,2-1,3	1,0±0,05	1,0±0,05	0,75±0,05
Условная прочность при растяжении, МПа	0,9	0,9	1,2	7,1
Коэффициент вспенивания, не менее	8	7	8	8
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,42	0,35-0,40	0,40	0,2
Температуропроводность, а·10 ⁷ м/с	0,28	0,35	0,30	0,30
Удельная теплоемкость С _p кДж/кг.град	1,19	1,2	1,2	1,2
Технологическая особенность	Двухкомпонентный состав, отвердитель К-18 токсичен. Нанесение на защища-емые поверхности напылением, кистью, шпателем.	Двухкомпонентный состав. Вулканизация без наг-рева. Нанесение на защища-емую поверхность напылением, кистью, шпателем, формование в ограничительной форме.	Двухкомпонентный состав, отвердитель К-68, вулканизация без нагрева. Нанесение на защища-емые поверхности напылением, кистью, шпателем	Двухкомпонентный состав, вулканизация без нагрева. Нанесение на защища-емые поверхности напылением, кистью, шпателем
Температура пламени 1100±50 °С – толщиной покрытия 2,7 ±0,2 мм обеспечивает защиту конструктивных элементов (температура на металле не выше 200°С) в течение 15-20 мин				

Таблица 2. Физико-механические свойства огнезащитных материалов.

Наименование свойств	Марка материала	
	ВЗО-9	ВЗО-9х
Условная прочность при растяжении, МПа		
-60°С	0,3-0,4	6,2-9,4
+20°С	0,2-0,3	2,0-2,5
+150°С	0,3	0,6-0,9
Относительное удлинение при растяжении		
-60°С	18-21	2,4-2,6
+20°С	10-15	4,0-9,0
+150°С	15-19	14,0-18,0
Прочность на отслаивание, кг/см:		
дюраль АМг-6	4,3	9,8
сталь	4,5	11,0

Таблица 3. Воздействие на материал агрессивных сред.

Агрессивная среда	Свойства			
	ВЗО-9		ВЗО-9х	
	Привес, %	Коэффициент вспенивания	Привес, %	Коэффициент вспенивания
Вода	11,1	13	10,5	8
Влажность ф-98	6,04	14	6,9	8
Масло МС-8П	9,5	15	10,53	7
Масло ИПМ-10	-	-	9,81	7
Топливо РТ	130	8,2	12,73	8
Топливо ТС-1	125	14,0	12,42	7

Анализ свойств показал, что материал ВЗО-9 имеет очень сильное набухание в среде топлива превышающее 100%, поэтому рекомендовать его для защиты узлов изделий, контактирующих с топливом нельзя. Для защиты таких изделий гораздо предпочтительней использовать материал ВЗО-9х, обладающий гораздо меньшим привесом. Исследования также показали, что после сушки значительного ухудшения коэффициента вспенивания образцов материала ВЗО-9х не наблюдается, что также подтверждает его стойкость к действию агрессивных сред.

Изучена зависимость величина коэффициента вспенивания ОЗМ от окружающей температуры (таблица 4). Установлено, что начало вспенивания происходит при температуре 180-200°C. При дальнейшем увеличении температур до 400°C наблюдается рост коэффициента вспенивания. Последующие увеличения температуры до 600°C и более практически не влияет на показатель вспенивания.

Таблица 4. Влияние температуры на коэффициент вспенивания ОЗМ.

Температура, °C	Значение коэффициента вспенивания	
	ВЗО-9	ВЗО-9х
150	0	0
200	3	3
250	6	5
300	9	6
350	11	7
400	12-14	8
600	12-14	8

Исследовано влияние исходной толщины ОЗМ на коэффициент вспенивания. Коэффициент вспенивания определялся на покрытии толщиной 0,6 мм; 1,2 мм; 1,8 мм; 2,4 мм; 3,0 мм; 3,6 мм. Исследования показали, что коэффициент вспенивания не зависит от толщины покрытия.

Однако толщина покрытия существенно влияет на значение температуры на защищаемой конструкции (таблица 5). Испытания на огнестойкость при воздействии температуры пламени горелки 1100±50°C в течение 30 минут показали, что оптимальной толщиной покрытия является 2,75-3,25 мм.

В таблице 6 приведены результаты испытаний ОЗМ толщиной 2,75-3,2 мм на огнестойкость при температуре пламени керосиновой горелки (1100 ± 50) °C в течение 15 минут.

Таблица 5. Зависимость температуры в защищаемой конструкции от толщины ОЗМ.

Продолжительность эксперимента, минут	Материал, толщина					
	ВЗО-9 0,9 мм	ВЗО-9 3 мм	ВЗО-9 5 мм	ВЗО-9х 0,9 мм	ВЗО-9х 0,9 мм	ВЗО-9х 0,9 мм
	Температура, °С					
0	20	20	20	20	20	20
1	139	88	45	173	81	51
3	218	162	130	234	143	111
10	268	195	193	290	185	159
20	275	198	199	310	192	171
30	273	198	198	336	193	175

Таблица 6. Результаты испытания ОЗМ на огнестойкость.

Время нагрева, мин	ВОЗП-4	ВЗО-9
0	20	20
1	40	650
3	200	200
6	270	290
9	360	350
12	380	375
15	420	385

Результаты испытаний показали, что на образце из материала ВЗО-9 температура на защищаемой конструкции на 35-40°С ниже по сравнению с материалами ВОЗП-4. Фотография образца ВЗО-9 до и после испытания на огнестойкость представлена на рисунке 1.

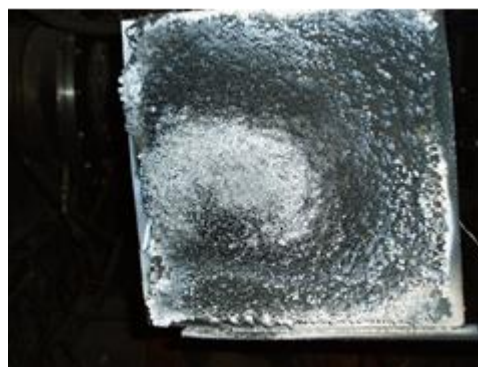


Рисунок 1. Образец ВЗО-9 до и после испытания (сторона с ОЗМ).

Для удовлетворения потребностей, предъявляемых к ОЗМ в авиационной индустрии в настоящий момент, возникла необходимость в расширении температурного диапазона функционирования от -60 до 200 °С и выше. Эти материалы должны также обладать высокой адгезией к различным поверхностям и возможностью использования в конструкциях и узлах, контактирующих с агрессивными средами. С целью удовлетворения этих потребностей в 2024 г. был разработан новый самоклеящийся огнезащитный материал марки ВЗО-11 превосходящий серийные марки по эксплуатационным и технологическим характеристикам, при этом обладающий стойкостью к воздействию агрессивных жидкостей.

Для выполнения требований по технологичности и с целью достижения максимальной адгезии к разнородным поверхностям, при разработке материала ВЗО-11 в его составе был дополнительно использован клеевой слой, а также теплостойкий слой расположенный на

границе раздела клей – ОЗМ. Это позволило значительно упростить технологию нанесения ОЗП на защищаемую конструкцию.

Испытания на огнестойкость проведённые на подложках из сплава Д16АТ толщиной 2,0 мм, на которые был нанесён самоклеящийся огнезащитный материал толщиной $2,0 \pm 0,1$ мм при воздействии пламени горелки температурой (1100 ± 50) °С подтвердили эффективность использования разработанного материала. В случае теплового удара, получаемого материалом при испытаниях, коксуется только наружный слой, в то время как внутренний остаётся неизменным и выполняет теплоизоляционную функцию до момента уноса верхних слоев под воздействием внешних факторов.

Помимо этого, для применения ОЗМ в составе конструкции немаловажным является поведение материала после удаления источника огня. Для этого были проведены испытания на отсутствие остаточного горения и определение группы горючести. Испытание на горючесть огнезащитного материала проводилось в вертикальном положении, такие условия считаются наиболее суровыми. Результаты исследований свойств материала ВЗО-9х представлены в таблице 7.

Таблица 7. Экспериментальные данные самоклеящегося огнезащитного материала марки ВЗО-11.

Наименование показателя	ВЗО-11
Кратность изменения объема при воздействии температуры (1100 ± 50) °С в течение 15 мин	9
Классификация	Огнестойкий, огнестойкий, огнестойкий
Горючесть	Трудногорючий
	Продолжительность остаточного горения, 0 с
Теплопроводность, Вт/м·К	0,23
Плотность, кг/м ³	1150±0,20
Потеря массы, % при температуре 200 °С	1,49

Обобщение и заключение

Практическое применение разработанных ОЗМ показало, что они обеспечивают защиту конструктивных элементов, систем трубопроводов, кабелей, подвижных элементов при воздействии пламени с температурой до 1150°С в течение 15 минут, при толщине покрытия 2,5-3,25 мм. Проведенные научно-исследовательские работы по созданию ОЗМ нового самоклеящегося огнезащитного материала марки ВЗО-11 подтверждают его работоспособность на уровне материалов-аналогов по применению, улучшая при этом технологичность и экологичность нанесения покрытия на защищаемую поверхность.

Разработанный новый самоклеящийся огнезащитный материал марки ВЗО-11 по основным показателям не уступает материалам, используемым в настоящее время авиационной промышленностью таким как ВОЗП-4, ВЗО-9, ВЗО-9х, обладая при этом неоспоримыми преимуществами перед ними – удобством нанесения на защищаемую поверхность за счет применения клеевого слоя, а также экологичностью производства за счет отсутствия в составе растворителей.

Секция 2

Металлические материалы: структура, свойства, технологии, оборудование

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕЙ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОВКИ НА ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Mn ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ, МАГНИЕМ И ЦИРКОНИЕМ

Марданшина Т.М.¹, Яковцева О.А.², Кищик М.С.³, Михайловская А.В.⁴

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
Россия, Москва

¹магистр, e-mail: m2002735@edu.misis.ru

²кандидат технических наук, младший научный сотрудник кафедры «Металловедение цветных металлов», e-mail: yakovtseva.aa@misis.ru

³кандидат технических наук, младший научный сотрудник кафедры «Металловедение цветных металлов», email: kishchik.ms@misis.ru

⁴кандидат технических наук, доцент кафедры «Металловедение цветных металлов», e-mail: mihaylovskaya@misis.ru

Аннотация. Ключевыми механизмами упрочнения алюминиевых сплавов, перспективных для создания облегченных конструкций, являются зернограничное, твердорастворное, дисперсионное и дислокационное упрочнение. В данной работе исследованы процессы выделения вторичных фаз и эволюция зеренной структуры в сплавах Al-2Mn-2Cu, Al-2Mn-2Cu-0,3Zr, Al-1,5Mg-2Mn при всесторонней изотермической ковке при температуре 325°C. В результате динамической, постдинамической и статической рекристаллизации и образования наноразмерных квазикристаллических выделений I-фазы, α-фазы, и L1₂-фазы в сплаве с цирконием, сформировалась ультрамелкозернистая структура с размером зерна около 1 мкм.

Ключевые слова: алюминий, всесторонняя изотермическая ковка, микроструктура.

Введение

Алюминиево-марганцевые сплавы являются относительно недорогими, коррозионностойкими материалами, широко применяемыми в различных областях, и повышение их прочности остается актуальной задачей для ученых и промышленников. Легирование марганцем с последующей термической обработкой способствует образованию наноразмерных дисперсоидов, измельчает зерно и повышает прочность за счет механизма дисперсионного упрочнения. Дополнительное легированием магнием и медью обеспечивает значительный эффект твердорастворного упрочнения.

Марганец обладает повышенной неравновесной растворимостью в алюминии после неравновесной кристаллизации, а при термообработке при 440–480°C образуются пластинчатые выделения фазы Al₆Mn размером 0,1–1 мкм. Более мелкие выделения (20–100 нм) метастабильной квазикристаллической I-фазы, формирующиеся при 300–400°C, и кубические фазы Al₁₂Mn/α(Al,Mn,Si), образующиеся при 400–440°C, дополнительно усиливают эффект упрочнения. Предварительная деформация ускоряет процессы выделения за счет образования икосаэдрической I-фазы на дислокациях [1].

Важным фактором упрочнения является эффект Холла-Петча, связанный с измельчением зерна до ультрамелких размеров при интенсивной пластической деформации. Среди различных методов интенсивной пластической деформации всесторонняя ковка обладает ключевым преимуществом — возможностью получения объемных образцов с ультрамелкозернистой структурой. Наноразмерные выделения усиливают как эффект измельчения зерна, так и упрочнение по механизму Орована. В данном исследовании

изучается влияние всесторонней изотермическойковки на структуру зерен и параметры выделения Mn-фаз с целью повышения прочностных свойств сплавов.

Материалы и методика проведения экспериментов

Сплавы Al-2Mn-2Cu, Al-2Mn-2Cu-0,3Zr, Al-1,5Mg-2Mn (мас. %) были получены в электрической печи сопротивления Nabertherm с использованием исходных материалов: 99,99% Al, 99,95% Mg и лигатуры Al-10%Mn, Al-5%Zr, Al-53,5%Cu. Охлаждение отливки проводилось со скоростью ~ 10 K/с.

Образцы размером $28 \times 28 \times 56$ мм, вырезанные из слитка, подвергали всесторонней изотермической ковке (ВИК) с суммарной степенью деформации $\Sigma \epsilon = 14,4$ (6 циклов) и деформацией за один проход 0,8 (рис. 1) при температуре 325°C и начальной скорости деформации $\sim 10^{-2}$ с $^{-1}$. [2]

Для исследования микроструктуры и фазового состава были использованы: световой микроскоп Carl Zeiss Axiovert, растровый электронный микроскоп (РЭМ) Tescan VEGA3LMH, оснащенный энергодисперсионным анализатором.

Образцы для микроструктурных исследований подготавливали путем шлифовки на абразивной бумаге SiC с градацией дисперсности 200–4000 и финишной полировки суспензией на основе SiO $_2$.

С помощью твердомера «Willson Wolpert» была измерена твердость по методу Виккерса. Индентор вдавливали в образец с нагрузкой 50 кгс и временем приложения нагрузки 15 с.

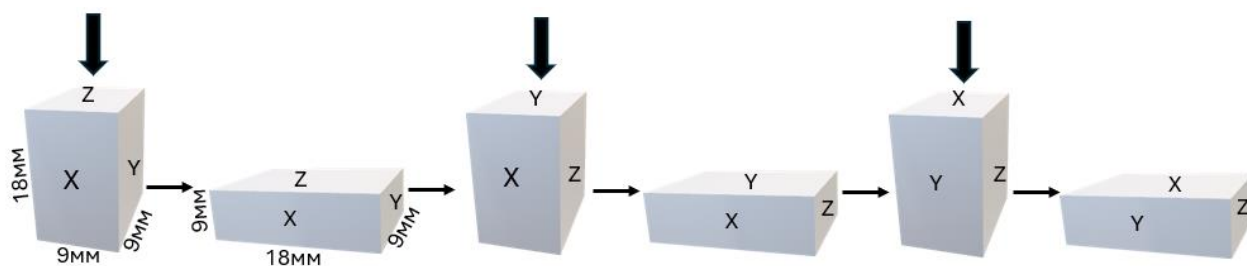


Рисунок 1. Схема одного цикла изотермическойковки [2].

Результаты исследований

В процессе ВИК частицы вторых фаз кристаллизационного происхождения фрагментировались и сфероидизировались, и их средний размер не превышал $\sim 0,5$ мкм. При этом происходило выделение частиц наноразмерных квазикристаллических выделений I-фазы и α -фазы.

По полученным снимкам микроструктуры можно заметить неоднородность в разных зонах слитка (рис.2). На периферийных участках образца сохранялись слабодеформированные участки с практически нерекристаллизованной структурой. Однако, ширина данных неоднородных участков на поверхности при выбранной накопленной деформации не превышала несколько миллиметров. Средний размер зерна в центральной зоне кованных образцов всех сплавов составил ~ 1 мкм. Формирующаяся в сплавах ультрамелкозернистая структура обеспечивала устойчивое течение при повышенных температурах деформации ($>0,5T_{пл}$) с повышенным удлинением до разрушения и рост твердости с 70 ± 2 в литом до 105 ± 1 HV в кованном состоянии.

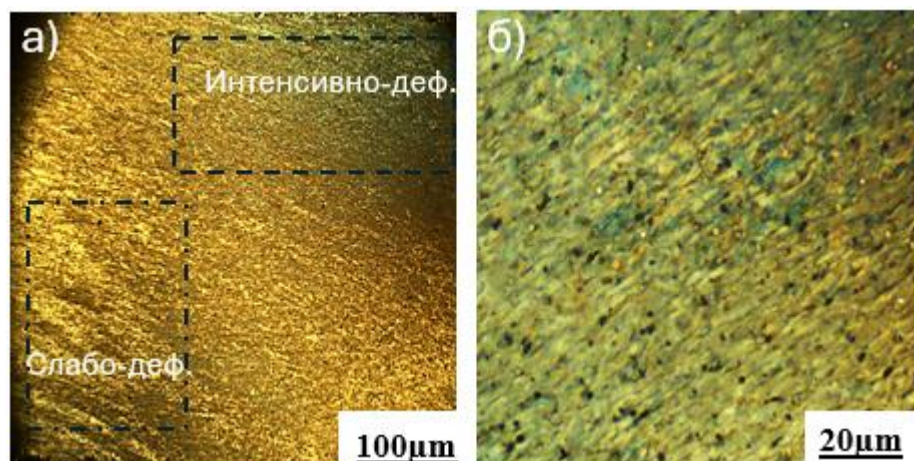


Рисунок 2. Микроструктура сплава Al-1,5Mg-2Mn после изотермическойковки, с периферийной а) и центральной б) зоны слитка.

Заключение

Исследованы эволюция микроструктуры в процессе всесторонней изотермическойковки (ВИК) при температуре 325°C, твердость и деформационное поведение при повышенной температуре подвергнутых ВИК сплавов Al-Mn-Mg, Al-Mn-Cu, Al-Mn-Cu-Zr.

Показано, что в процессе ВИК происходил распад твердого раствора с образованием наноразмерных выделений I-фазы, α-фазы, и L1₂-фазы, и наблюдался рост твердости в 1,5 раза по сравнению с литым состоянием. Частицы данных фаз обеспечивали стабильную при температуре 300-325°C зеренную структуру с размером зерна около 1 мкм и повышенные удлинения до разрушения при высокотемпературной деформации.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 23–19–00791.

Список литературы

1. Mikhaylovskaya A. V. et al. Effect of quasicrystalline phase precipitation on the strengthening and grain refinement of Al-Mg-Mn alloy after multidirectional forging //Materials Letters. – 2025. – Т. 384. – С. 138033.
2. Кищик М. С., Кищик А. А., Котов А. Д. АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦВЕТНЫХ СПЛАВАХ //Magnitogorsk Rolling Practice 2024: материалы VIII международной. – 2020. – С. 12.
3. Mochugovskiy A. G. et al. The effect of pre-straining on the annealing-induced precipitation behavior of the icosahedral I-phase in an aluminum-based alloy //Materials Letters. – 2022. – Т. 310. – С. 131517.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ИНСТРУМЕНТА

Пасюта А.В.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студент физико-технического института
группа АТП-6-о-231

Научный руководитель к.э.н. Менюк С.Г.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
доцент кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. Статья посвящена анализу сталей, используемых в производстве медицинских инструментов. Рассмотрены ключевые марки нержавеющей стали (аустенитных, мартенситных, порошковых), их механические и эксплуатационные свойства, включая прочность, коррозионную стойкость и биосовместимость. Особое внимание уделено методам исследования материалов (механические испытания, микроструктурный анализ) и современным тенденциям, таким как нанопокртия, аддитивные технологии и безникелевые сплавы. Результаты показывают, что инновационные материалы и технологии способны повысить долговечность инструментов и безопасность пациентов.

Ключевые слова: медицинские инструменты, коррозионная стойкость, биосовместимость, порошковые сплавы, нанопокртия.

Введение

Медицинские инструменты играют ключевую роль в хирургии, диагностике и терапии. По данным Всемирной организации здравоохранения около 70% хирургических процедур требуют использования высококачественных стальных инструментов, от свойств которых зависит успех операций и безопасность пациентов. Исторически первые медицинские инструменты изготавливались из углеродистых сталей, но их склонность к коррозии и низкая биосовместимость привели к переходу на нержавеющие стали в середине XX века. Современные материалы должны сочетать прочность, устойчивость к агрессивным средам (например, крови и стерилизующим растворам), а также соответствовать строгим стандартам биосовместимости. В статье детально анализируются свойства сталей, методы их оценки и инновационные разработки в этой области. Таким образом, проблемы в области разработки и изготовлении металлических материалов для медицинских целей продолжают оставаться актуальными до настоящего времени. Это свидетельствует о безусловной важности проведения исследований по разработке новых сталей и сплавов для того или иного вида медицинского инструмента.

Материалы и методы

Для исследования определяемся, чем отличается нержавеющая сталь от медицинской. Сталь - это сплав железа с углеродом. Нержавеющую сталь, применяемую в медицине, отличает наличие в составе легирующих включений. Их добавляют в сплав, чтобы изменить, улучшить физико-химические свойства базового состава. Официального утвержденного единого стандарта состава для сплава, регламента требований к свойствам нержавеющей материала не существует. Под медицинской нержавеющей сталью подразумевается целая группа разных металлических сплавов. Финальный состав сплава обуславливается множеством факторов, в том числе и сферой использования продукции из этого материала. Например, в сплавах для стоматологии чаще всего преобладает комбинация с кобальтом и хромом. Медицинская нержавеющая сталь, применяемая для изготовления хирургического инструмента, содержит: хром, отвечающий за стойкость к агрессивным средам и термическим нагрузкам, и кремний, усиливающий антикоррозийные свойства и

кислотостойкость. А также необходим марганец, придающий сплаву износостойкость, упругость и предупреждающий ломкость металла. Помимо этих элементов медицинский сплав может иметь в составе никель, придающий металлу коррозионную стойкость, увеличивающий его прочность и пластичность. Стали с добавлением пары молибден-хром также прочны, жаропрочны и устойчивы к механическим повреждениям. Их можно использовать для медицинской посуды, емкостей и лотков, нуждающихся в многократной стерилизации. Высокопрочная ферритная хромистая нержавеющая сталь, прочная к циклической обработке, подходит для медицинских инструментов с длительной эксплуатацией, так как долго прослужит без возникновения трещин и царапин на поверхности.

Исследование проводилось на примере следующих материалов, которые используются в медицинских целях:

Материалы:

- Аустенитные стали: AISI 304 (08X18H10), AISI 316L (03X17H14M3).
- Мартенситные стали: AISI 420 (20X13), AISI 440C (95X18).
- Порошковые сплавы: Vanadis 10 (2.9% C, 8% Cr, 1.5% Mo, 10% V).

Методы исследования:

1. Механические испытания:

- Испытания на растяжение (ASTM E8, скорость деформации 2 мм/мин).
- Измерение твердости (методы Роквелла и Виккерса, нагрузка 10 кгс).
- Тесты на ударную вязкость (по Шарпи при 20°C).

2. Микроструктурный анализ:

- Оптическая микроскопия для изучения распределения карбидов.

3. Коррозионные тесты:

- Потенциодинамическая поляризация в растворе Рингера (скорость сканирования 1 мВ/с).
- Экспозиция в 0.9% NaCl и автоклавирование (134°C, 100 циклов).

Обсуждение и результаты

Различные добавки играют ключевую роль в улучшении свойств сталей. Их добавление к матрице позволяет значительно изменять механические, термические и даже электрические характеристики готовых изделий. В зависимости от типа и количества добавок можно добиться значительного повышения прочности и жесткости стали, а также улучшения ее устойчивости к внешним воздействиям, что делает такой состав идеальным для применения в медицине [1-4].

Разные добавки оказывают неодинаковое влияние на механические свойства стали, что позволяет исследовать каждый сплав с целью достижения определенных характеристик конечного продукта. В таблице 1 представлена информация о механических свойствах (прочность и твердость) исследуемых сталей.

Таблица 1. Механические свойства исследуемых сталей.

Марка стали	Предел прочности (Мпа)	Твердость (HRC)
AISI 316L	500–700	20–25
AISI 440C	1800–2000	58–60
Vanadis 10	2200–2400	62–64

Ударная вязкость:

- AISI 316L: 100–150 Дж/см².
- AISI 440C: 20–30 Дж/см² (низкая из-за хрупкости).

Были также исследованы следующие эксплуатационные характеристики:

Коррозионная стойкость:

- AISI 316L: Потенциал питтинговой коррозии +350 мВ (SCE).
- AISI 420: Коррозия начинается через 24 часа в 0.9% NaCl.

Биосовместимость:

- Сталь AISI 316L: Выживаемость клеток >90% (ISO 10993-5).
- Покрытие TiN: Снижает выделение ионов Ni в 5 раз.

Износостойкость:

- Vanadis 10: Коэффициент трения 0.15 (тест Pin-on-Disk), что на 40% лучше AISI 440C.

Рассмотрены инновационные разработки, которые применяются некоторыми медицинскими организациями:

- Покрытия: Алмазоподобные покрытия (DLC) с коэффициентом трения 0.05 и антимикробным эффектом.
- Аддитивные технологии: 3D-печать инструментов из стали 17-4PH с пористостью 15%.
- Безникелевые сплавы: BioDur 108 (23% Mn, 0.3% N) для пациентов с аллергией на никель.

В результате проведенного исследования было установлено, что добавление даже небольшого количества добавок может иметь значительное влияние на твердость и другие механические свойства стали. Например, формирование высокопрочного состояния в сталях достигается за счет выбора соответствующих принципов легирования и получения нужного структурного класса материала, а также сочетания и использования различных механизмов упрочнения: твердорастворного упрочнения, деформационного упрочнения в матричных фазах без фазовых переходов, деформационного упрочнения, а также дисперсионного упрочнения с выделением интерметаллидных фаз. Исследования показывают, что возможно разработать новый класс высокопрочных коррозионностойких сталей, в котором успешно могли бы быть реализованы все возможные механизмы упрочнения, необходимые для обеспечения высокого комплекса требуемых свойств из материала, предназначенного для изготовления медицинского инструмента [1-4].

Выводы

Изучено структурообразование при использовании аддитивных технологий с оплавлением аустенитной и аустенитно-ферритной сталей и показано, что в зоне термического влияния на поверхности образуется однофазный слой феррита с дальнейшим переходом в смешанную аустенитно-ферритную или аустенитную структуру. Аустенитные стали (AISI 316L) остаются стандартом для имплантатов благодаря биосовместимости, а мартенситные (AISI 440C) - для режущих инструментов из-за высокой твердости. Порошковые сплавы (Vanadis 10) и нанопокрyтия (DLC, TiN) повышают износостойкость и снижают бактериальную адгезию. Перспективными направлениями являются аддитивное производство и «умные» стали, адаптирующиеся к условиям эксплуатации.

Список литературы

1. Алимов В.И. Коррозия и защита материалов от коррозии/ В.И. Алимов, Л.А. Рябичева, В.В. Дядичев, С.Г. Менюк, А.В. Дядичев// Монография: Симферополь: ООО «Антиква». – 2019. – 184 с.
2. Davis, J.R. Handbook of Materials for Medical Devices. ASM International, 2022.
3. ISO 5832-1:2023 – Имплантаты из металлических материалов.
4. Guo, S. et al. Nano-DLC coatings for surgical instruments: Antibacterial and mechanical performance. Biomaterials, 2023.

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ РАВНОВЕСНОЙ $L1_2$ СТРУКТУРЫ ИЗ НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ $D0_3$ И $D0_{19}$ В СПЛАВАХ ТИПА Fe_3Ga

Щербаков А.А., Уий Д., Чеверикин В.В., Палачева В.В., Головин И.С.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Аннотация. Проведен анализ кинетики фазового превращения первого рода между фазами неравновесными $D0_3$, $D0_{19}$ фазами и равновесной $L1_2$ структурой в сплавах типа Fe_3Ga . Структура и ее влияние на магнитострикцию образцов тщательно контролировались с помощью анализа SEM-EBSD после различных термообработок, а также в режиме *in situ* с помощью VSM и DSC. Результаты экспериментов показывают, что скорость зарождения для фазы $L1_2$ увеличивается в последовательности $400 \rightarrow 475 \rightarrow 550$ °C при выделении из неравновесной $D0_3$ фазы, в то время как скорость роста достигает максимума примерно при $500\text{--}525$ °C. Образование равновесной фазы из неравновесной $D0_{19}$ структуры происходит медленнее и имеет максимум при температуре 550 °C.

Ключевые слова: сплавы Fe-Ga; структуры $D0_3$, $D0_{19}$ и $L1_2$; кинетика переходов $D0_3/D0_{19} \rightarrow L1_2$.

Введение

В сплавах системы Fe-Ga структура сплавов существенно зависит от режимов термической обработки. Особое значение для формирования заданных магнитострикционных, механических и магнитных характеристик имеет переход из метастабильной фазы $D0_3$ в равновесную фазу $L1_2$. При содержании около 27 ат.% Ga и медленном охлаждении сплав проходит несколько фазовых превращений. При медленном охлаждении от 900 °C сплав трансформируется из неупорядоченной фазы $A2$ через упорядоченную фазу $D0_{19}$ в фазу $L1_2$, устойчивую ниже 600 °C. В реальных условиях кристаллизации Fe-Ga сплавов часто образуются метастабильные фазы из-за крайне медленной диффузии атомов галлия. В сплавах Fe-Ga с концентрацией галлия 25–30 ат.%, полученных методом литья или закалки с температур свыше 900 °C, при комнатной температуре обычно фиксируется упорядоченная $D0_3$ -фаза. Однако даже при медленном печном охлаждении равновесное состояние не всегда достигается, и в структуре сплава могут сосуществовать фазы $A2$, $D0_3$ и $L1_2$.

Материалы и методы

Сплавы Fe_3Ga были изготовлены методом индукционной плавки в вакуумной индукционной печи марки “Electro-Maschinen KG D-6932” на основе шихтовых материалов Fe (99,99%), Ga (99,999%). В набивной магнетитовый тигель закладывалась навеска чистого железа и доводилась до расплавления в вакууме со степенью разряжения 10^{-4} мм. рт. ст., после чего в расплав добавлялся галлий.

Образцы с полностью метастабильной $D0_3$ -фазой получены методом закалки с температуры 900 °C в воду, с неравновесной $D0_{19}$ -фазой - закалкой с температуры 640 °C в жидкий азот. Для определения скорости выделения равновесной фазы сплавы отжигали в температурном диапазоне существования равновесной $L1_2$ -фазы при температурах 400 , 475 и 550 °C в течение времени от 5 минут до 6 часов. Температура поддерживалась с точностью ± 1 °C, после чего образцы охлаждались на воздухе.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) проводилась на микроскопе TESCAN VEGA LMN с катодом LaB₆ при ускоряющем напряжении 20 кВ, с одновременным использованием системы энергодисперсионной рентгеновской микроаналитики и детектора электронной обратно-рассеянной дифракции (EBSD) HKL NordlysMax от Oxford Instruments с программным обеспечением Advanced AZtecEnergy. Для идентификации фаз

использовались базы данных Oxford Instruments Pure Elements and Organics Database и NIST Phases and Elements Database. Сканирование выполнялось с шагом от 0,5 до 5 мкм. Анализировали одну и ту же область образца в серии отжигов.

Кинетика формирования равновесной фазы L12 из неравновесных D03 и D019

Исходные образцы сплава Fe-27.4Ga после закалки с 900 °С имели 100% метастабильную D0₃ структуру (зелёный цвет на EBSD-картах), что подтверждено электронной дифракцией и данными дифракции нейтронов. Скорость роста L1₂ (красный цвет на EBSD) выше при 475 °С: полное превращение (98% L1₂) достигается за 60 мин против 90 мин (92% L1₂) при 550 °С. При 400 °С превращение идёт в 6 раз медленнее: 1.4% L1₂ через 60 мин, завершение через 360 мин (98% L1₂). Выделение L1₂ начинается на границах зёрен, затем распространяется внутрь. Средний размер зёрен L1₂ (15–30 мкм) слабо зависит от температуры отжига [1]. Выделение равновесной L1₂ фазы в сплаве Fe-27.4Ga представлено на Рисунке 1.

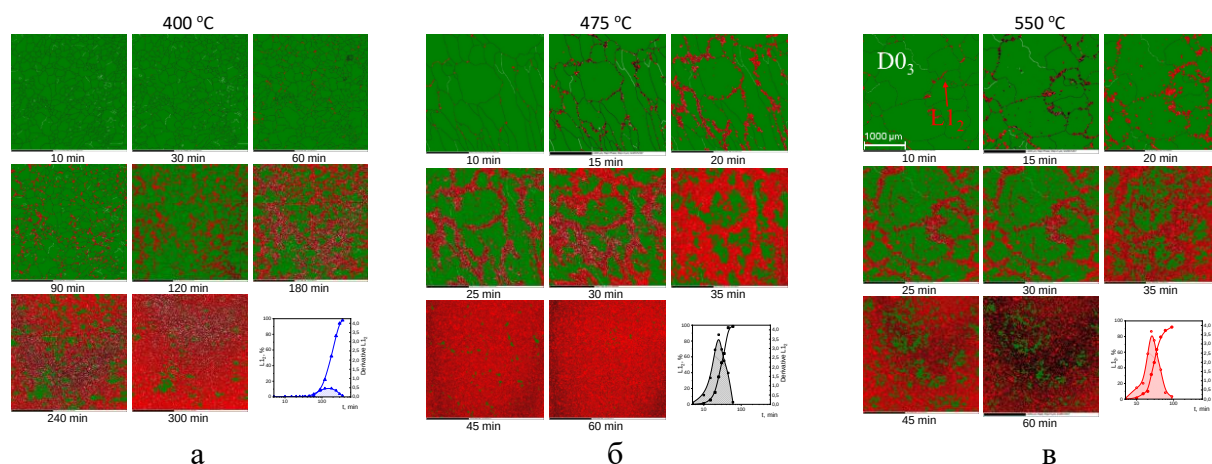


Рисунок 1. Микроструктура сплава Fe-27.4Ga после закалки и изотермического отжига.

При комнатной температуре сплавы с 27-28%Ga могут существовать в трёх структурных состояниях: метастабильной D0₃ (на основе ОЦК), равновесной L1₂ (на основе ГЦК) и метастабильной D0₁₉ (на основе ГПУ). Для получения сплава с неравновесной D0₁₉ фазой образцы закалывались в жидкий азот (LNQ) с температуры 640 °С.

Исходный образец сплава Fe-28.1Ga после закалки в жидком азоте с 640 °С содержал 97% D0₁₉-фазы и 3% D0₃-фазы, что было подтверждено методом сканирующей электронной дифракции (EBSD). При последующем отжиге при 475 °С D0₁₉-фаза продемонстрировала более высокую термическую стабильность по сравнению с D0₃: первые следы L1₂-фазы (<0,1%) появлялись только через 5 мин на границах зерен, через 60 мин содержание D0₁₉ снижалось до 86%, через 120 мин - до 44%, а полное превращение завершалось через 480 мин (<4% D0₁₉). В отличие от этого, D0₃-фаза оказалась значительно менее устойчивой - ее содержание снизилось с 3,1% до менее 0,1% уже через 60 мин отжига.

При повышении температуры отжига до 550 °С кинетика выделений равновесной фазы (L1₂) существенно изменялась. Превращение D0₁₉→L1₂ ускорялось: через 60 минут оставалось лишь 18% D0₁₉-фазы (уменьшение на 82% против 11% при 475 °С) [2].

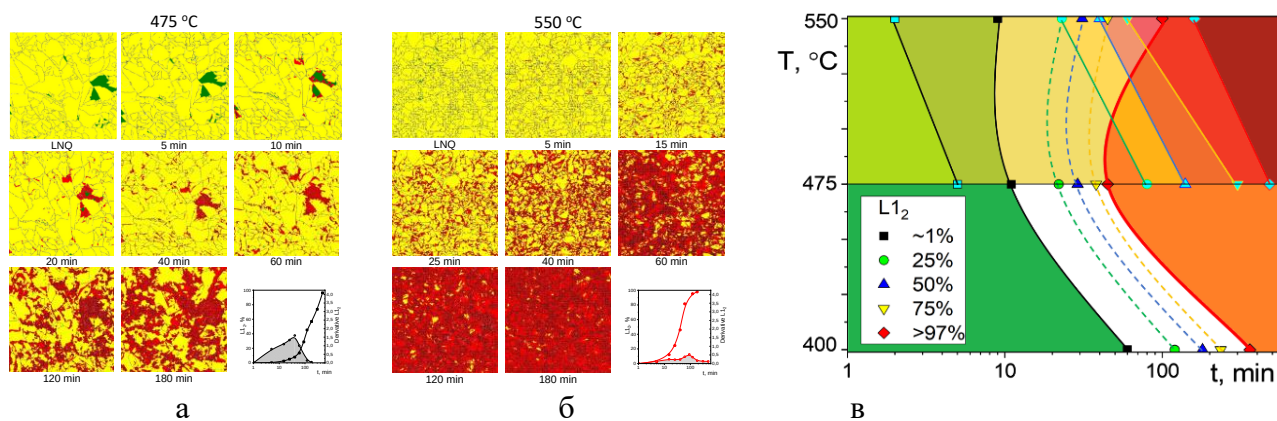


Рисунок 2. Микроструктура сплава Fe-28Ga после закалки и изотермического отжига и TTT диаграмма распада в сплавах Fe₃Ga.

На основе полученных данных построена обобщенная TTT диаграмма распада неравновесных D0₃ и D0₁₉ на равновесную L1₂.

Выводы

Метастабильная D0₁₉-фаза в сплаве Fe-Ga демонстрирует существенно более высокую термическую стабильность по сравнению с D0₃-фазой, что проявляется в замедленной кинетике превращения в равновесную L1₂-фазу. Ключевым фактором, определяющим скорость фазовых превращений, является степень переохлаждения по отношению к температурам отжига: при 550°C процесс D0₁₉→L1₂ протекает в 4-5 раз быстрее, чем при 475°C, при этом разница в скоростях превращений D0₃→L1₂ и D0₁₉→L1₂ с ростом температуры уменьшается.

Повышенная стабильность D0₁₉-фазы объясняется меньшим переохлаждением ($\Delta T \sim 145^\circ\text{C}$ против $\sim 205^\circ\text{C}$ для D0₃) и, соответственно, меньшей движущей силой фазового превращения. Полученные результаты открывают возможности для направленного управления фазовым составом и функциональными свойствами сплавов системы Fe-Ga через оптимизацию режимов термической обработки и предварительное формирование заданных метастабильных фазовых состояний в сплаве.

Финансирование

Работы выполнены при поддержке проекта РНФ №19-72-20080.

Список литературы

1. V.V. Palacheva, A.A. Shcherbakov, V.V. Cheverikin, E.N. Zanaeva, A.M. Balagurov, I.S. Golovin, Time temperature transition and effect of thermocycling (D0₃↔L1₂) on Fe₃Ga-type alloy structure, *Intermetallics* 175 (2024) 108528.
2. D.O. Uyi, V.V. Cheverikin, V.V. Palacheva, I.S. Golovin, Relative stability of the metastable D0₁₉ and D0₃ structures in Fe₃Ga-type alloys at elevated temperatures, *Materials Letters* 393 (2025) 138590.

Секция 3

Неметаллические материалы: структура, свойства, технологии, оборудование

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Нечепоренко Д.И.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студент физико-технического института
группа АТП-б-о-231

Научный руководитель д.т.н., профессор Дядичев В.В.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
профессор кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. В работе представлены проверенные экспериментальные данные по созданию композиционных материалов на основе полимерных матриц (ПЭНД, ПП) с металлическими наполнителями (алюминий, бронза). Описана методика приготовления композитов с содержанием наполнителя от 5 до 40% масс, включая этапы сушки компонентов, смешения и горячего прессования. Приведены реальные значения механических характеристик полученных материалов. Даны практические рекомендации по выбору состава для различных областей применения.

Ключевые слова: полимерные композиты, металлические наполнители, технология приготовления, механические свойства, промышленное применение.

Введение

Современные технологии производства всё чаще требуют использования композитных материалов, обладающих уникальными свойствами: высокой прочностью, износостойкостью, устойчивостью к коррозии и низкой массой. Одними из перспективных направлений в этой области являются технологии получения изделий на основе полимерных материалов и металлических порошков. Такие композиты объединяют преимущества обоих компонентов - лёгкость и технологичность полимеров с высокими механическими и тепловыми характеристиками металлов.

Цель данной статьи - рассмотреть основные методы получения изделий из смесей полимеров и металлических порошков, исследовать и описать особенности их структуры, а также провести анализ физико-механических и эксплуатационных свойств таких композитов. Особое внимание будет уделено современным подходам к исследованию этих материалов и возможностям их применения в различных отраслях промышленности.

Материалы и методы

Полимеры - это органические соединения с длинной молекулярной цепью, обладающие высокой химической стойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами и относительно низкой плотностью. Они подразделяются на термопласты, реактопласты и эластомеры. Основные достоинства полимеров:

- Низкая стоимость;
- Простота формования;
- Устойчивость к коррозии;
- Возможность модификации свойств добавками.

Однако, полимеры имеют ограниченную термостойкость и невысокую прочность, что ограничивает их применение в ответственных конструкциях.

Металлические порошки представляют собой дисперсные частицы металлов или сплавов, получаемые различными способами (например, газовым или водным распылением, восстановлением оксидов). Их использование позволяет создавать изделия методами порошковой металлургии, которые отличаются точностью размеров, экономией материала и возможностью получения сложных форм.

Преимущества металлических порошков:

- Высокая прочность и твёрдость;
- Термостойкость;
- Хорошая электропроводность;
- Возможность создания многокомпонентных сплавов.

Недостатки: сравнительно высокая стоимость, необходимость специального оборудования для обработки и формования.

Сочетание полимеров и металлических порошков открывает широкие возможности для создания композиционных материалов с заданными свойствами. Существует несколько основных методов получения таких изделий [1-4]:

- Композитное формование (порошковая импрегнация).

Этот метод заключается в заполнении полимерной матрицы металлическими частицами. Процесс может осуществляться следующим образом:

- Подготовка пористой металлической заготовки.
- Пропитка её расплавленным или растворённым полимером.
- Затвердевание полимера внутри пор.

Такой подход позволяет получить материал с комбинированными свойствами: прочность металла и легкость полимера.

- Метод горячего прессования.

Используется при производстве изделий из смеси полимерного связующего и металлического наполнителя. Процесс включает:

- Смешивание компонентов;
- Формование в пресс-форме при нагревании;
- Охлаждение и извлечение готового изделия.

Этот метод обеспечивает высокую плотность и однородность структуры.

- Селективное лазерное спекание.

Одним из самых перспективных методов является аддитивное производство. В данном случае используется смесь полимерного связующего и металлического порошка. Лазерный луч плавит или спекает частицы по заданному контуру, формируя деталь слой за слоем.

Преимущества:

- Возможность создания сложных геометрий;
- Минимальные отходы;
- Высокая точность.

- Экструзия с последующим спеканием.

Данный метод применяется в производстве профильных изделий. Сначала готовится экструдированная смесь, затем она формуется в готовое изделие.

Обсуждение и результаты

Для полноценной оценки качества и работоспособности изделий на основе первичных, вторичных полимеров и металлических порошков необходимо проведение комплексного исследования. Использование оптического микроскопа позволяет изучить распределение

металлических частиц в полимерной матрице, наличие дефектов, степень адгезии между компонентами. Механические испытания проводятся на:

- Прочность при растяжении;
- Твёрдость;
- Ударную вязкость;
- Износостойкость.

Результаты позволяют определить пределы применимости материала в конкретных условиях. Анализ теплопроводности, температурного расширения и термостойкости важен при использовании композитов в условиях переменных температур. Коррозионная стойкость важна для изделий, работающих во влажной или агрессивной среде. Также проводят ускоренные испытания в камерах соляного тумана, электрохимические тесты.

Изготовление образцов проводилось на лабораторном образце экструдера и соэкструзионной машине. Это оборудование позволяет получать изделия трубчатой и прямоугольной формы разного диаметра.

Технологические параметры эксперимента:

1) диапазон температур по зонам экструдеров:

t – 1-ой зоны – от 140 град. С до 170 град. С;

t – 2-ой зоны – от 150 град. С до 200 град. С;

t – 3-ей зоны – от 140 град. С до 180 град. С;

t – 4 -ой зоны – от 145 град. С до 185 град. С;

2) диапазон температур по зонам головки:

t – 1-ой зоны – от 150 град. С до 180 град. С;

t – 2-ой зоны – от 140 град. С до 200 град. С;

t – 3-ей зоны – от 145 град. С до 185 град. С;

3) диапазон частоты вращения шнека – от 50 об/мин. до 100 об/мин.

4) размер и форма образцов – трубчатые диаметром от 3мм до 16 мм;

Результаты исследования механических свойств композитных структур представлены в таблице 1. Таблица показывает нелинейный характер зависимости: с увеличением доли металла прочность возрастает до определённого предела, после которого снижается из-за ухудшения адгезии и образования трещин [5]. Благодаря сочетанию положительных свойств, такие композиты находят применение в различных отраслях:

- Машиностроение: комплексные подшипники, втулки, зубчатые колёса, корпусные детали - всё это может быть выполнено с использованием полимерно-металлических композитов. Особенно актуально для автомобилестроения, где важна масса и надёжность.

- Авиакосмическая промышленность: высокая удельная прочность и устойчивость к перепадам температур делают такие материалы востребованными при изготовлении элементов летательных аппаратов.

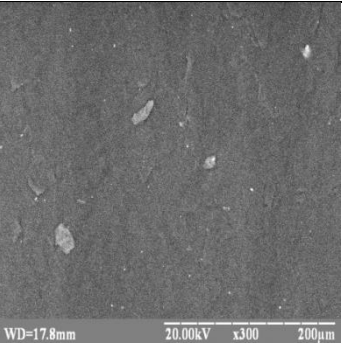
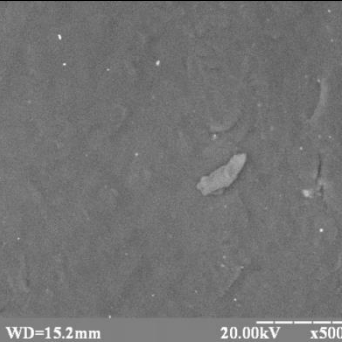
- Электроника: полимеры с внедрёнными металлическими частицами могут использоваться как теплоотводящие или экранирующие элементы.

- Медицинская техника: благодаря биосовместимости некоторых полимеров и возможности создания изделий сложной формы, эти материалы применяются в протезировании и производстве медицинских инструментов.

Развитие аддитивных технологий позволит создавать ещё более сложные и функциональные изделия. Разработка новых типов полимеров и наноразмерных металлических частиц повысит эффективность композитов. Расширение области применения возможно в энергетике, микроэлектронике и других высокотехнологичных отраслях.

К недостаткам можно отнести сложности в обеспечении равномерного распределения металлических частиц в матрице и высокая стоимость сырья и оборудования для получения таких композитов, а также необходимость разработки стандартов и норм контроля качества.

Таблица 1. Механические свойства композитных структур.

№ п/п	Композитная смесь	Фото	Описание	Сопротивление расслаиванию Н/м	Предел прочности при растяжении МПа
1	Смесь: пять видов полимерных материалов (дробленка) + металлический порошок (5%). Полимерные образцы в виде цилиндрического профиля диаметром 3 мм.		Представляет собой состав из хорошо сложенных угловатых и средне окатанных зерен металлического наполнителя, расположенных в темно-серой полимерной матрице.	309	4.18
2	Смесь: шесть видов полимерных материалов (дробленка) + металлический порошок (30%). Полимерные образцы в виде цилиндрического профиля диаметром 6 мм.		Представляет собой состав из хорошо и средне окатанных угловатых зерен плотного металлического наполнителя светлого цвета, расположенных в светло-серой полимерной матрице.	264	17.3
3	Смесь: шесть видов полимерных материалов (дробленка) + металлический порошок (20%). Полимерные образцы в виде цилиндрического профиля диаметром 6 мм.		Представляет собой состав из хорошо и средне окатанных угловатых зерен плотного металлического наполнителя светлого цвета, расположенных в светло-серой полимерной матрице.	281	15.5

Выводы

Изделия на основе полимерных материалов и металлических порошков представляют собой одну из перспективных областей материаловедения. Совмещение полимеров и металлов позволяет создавать композиты с уникальными эксплуатационными характеристиками, сочетающими преимущества обоих классов материалов. Благодаря развитию методов формования, особенно аддитивных технологий, открываются новые возможности для дизайна и производства сложных деталей. Однако для массового внедрения таких композитов требуется дальнейшая разработка технологических процессов, стандартизация методов испытаний и снижение себестоимости продукции. Таким образом, исследования в области полимерно-металлических композитов остаются актуальными и требуют междисциплинарного подхода, объединяющего знания в области материаловедения, химии, физики и машиностроения.

Список литературы

1. Карпинос Д. М. Полимеры и композиционные материалы на их основе. - К.: Наук. думка, 1981. - 246 с.
2. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. - М.: Химия, 1987. - 176 с.
3. Dyadichev V.V. Improvement of extrusion equipment and technologies for processing secondary combined polymer materials and mixtures/ V.V. Dyadichev, A.V. Kolesnikov, S.G. Menyuk and A.V. Dyadichev// IOP Conference Series "Applied Mechanics and Systems Dynamics", Omsk. – 2018.
4. Дядичев А.В. Создание оптимальной рецептуры и расхода компонентов экструзионной и соэкструзионной смеси в процессе переработки наполненных вторичных разнородных полимерных материалов/ А.В. Дядичев, Р.В. Карвовский, А.В. Колесников, С.Г. Менюк, Е.А. Дядичева, А.Ю. Мельник// Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2020 (ICMSSTE 2020).
5. В.В. Дядичев, А.В. Колесников, А.В. Дядичев Совершенствование экструзионного оборудования и технологии переработки вторичных комбинированных полимерных материалов и смесей // Динамика систем, механизмов и машин: Научный журнал. – Омск: Омский государственный технический университет, 2018. – С.162-167.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ НА ОСНОВЕ КЛЕЕВЫХ ПРЕПРЕГОВ

Старков А.И.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
Москва, Россия
e-mail: admin@viam.ru

Аннотация. Проведено исследование реологических свойств связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1. Определен температурно-временной режим отверждения полимерной матрицы в составе препрега. Микроструктурными исследованиями подтверждена высокая проникающая способность связующего ВСК-14-6 в межволоконное пространство углеродного и стеклянного наполнителя. Проведена комплексная оценка пожаробезопасности стеклопластика ВПС-68 и углепластика ВКУ-59 по показателям горючести, дымовыделения и токсичности продуктов горения.

Ключевые слова: углепластик, стеклопластик, клеевой препрег, реология, микроструктура, горючесть, дымообразование, токсичность, АП-25

POLYMER COMPOSITE MATERIALS OF REDUCED FLAMMABILITY BASED ON ADHESIVE PREPREGS

Starkov A.I.

FSUE «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials»
of National Research Center «Kurchatov Institute»
Moscow, Russia
e-mail: admin@viam.ru

Abstract. The study of rheological properties of the binders VSK-14-6 and VSK-14-1. The temperature and time mode of curing of polymer matrix in prepreg has been determined. The high penetration ability of VSK-14-6 binder into the interfiber space of carbon and glass filler was confirmed by microstructural studies. A comprehensive assessment of fire safety of fiberglass plastic VPS-68 and carbon plastic VKU-59 in terms of combustibility, smoke emission and toxicity of combustion products has been carried out.

Keywords: carbon fiber-reinforced plastic, glass fiber-reinforced plastic, adhesive prepreg, rheology, microstructure, combustibility, smoke formation, toxicity, AP-25

Введение

У современных пассажирских магистральных самолетов площадь панелей, применяемых в конструкции интерьера и пола составляет несколько сотен квадратных метров, при том что масса 1 м² – от 1,5 до 4 кг в зависимости от назначения панели. Вместе с тем, к материалам, используемым в интерьерах воздушных судов, а также транспортных средств, предъявляются требования авиационных правил АП-25 по пожаробезопасности [1–2].

За последние годы получило также широкое применение перспективная технология изготовления клеевых конструкций из ПКМ, в том числе сотовых, с использованием клеевых препрегов марок КМКУ и КМКС. Клеевые препреги на основе клеевых связующих обладают реологическими параметрами, сопоставимыми с традиционными связующими, но отличаются тем, что обладают клеевыми свойствами. Благодаря этой комбинации, клеевые препреги обеспечивают высокоэффективный процесс сборки клеевых конструкций из

неметаллических материалов, включая сотовые конструкции простой и сложной формы, где формирование обшивки и ее склеивание с сотовым наполнителем происходит одновременно в рамках одной технологической операции. Однако, клеевые связующие, которые нашли широкое применение при изготовлении деталей из ПКМ относятся к категории горючих материалов и не могут быть применены в внутреннем контуре воздушных судов в качестве отделки в виду наличия требования к материалам, а именно строгое соответствие нормам авиационных правил АП-25 по пожаробезопасности [3–6].

Ввиду существенного объема занимаемого сотовыми конструкциями, в том числе панелями пола, в внутренней части самолета, а также ввиду наличия требований авиационных правил АП-25 к горючести конструкций панелей пола, в настоящее время необходима разработка составов и технологий изготовления композиционных материалов клеевых пониженной горючести на основе клеевых препрегов с теплостойкостью 80 °С и соответствующих требованиям АП-25 Приложение F часть I, для изготовления деталей внутренней части самолета, в том числе сотовой конструкции панелей пола.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ [7] в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Клеевой препрег стеклопластика представляет собой стеклоткань на основе высокомодульных волокон, пропитанную эпоксидным клеевым связующим пониженной горючести марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80 °С [8].

Клеевой препрег углепластика представляет углеродный жгутовый наполнитель, пропитанный эпоксидным клеевым связующим пониженной горючести марки ВСК-14-6 с теплостойкостью 80 °С [9].

Исследования по изучению реологических характеристик проводились в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р 57950-2017. Эксперименты проводились в режиме управляемого напряжения 2 Па при постоянной частоте 1,6 Гц с помощью рабочего инструмента состоящего из двух плит диаметром 50 мм и зазором 0,6 мм. Пример клеевой композиции нагревали со скоростью не превышающей 4 К/мин до необходимой температуры и выдерживали 10 минут для установления термического равновесия.

Исследование полимеризации клеевых составов проводилось при различных скоростях нагрева (5, 10 и 20 К/мин) в пределах от 25 до 280 °С с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод, является самым точным, пригоден для изучения полимеризации термореактивных клеевых материалов, включающих эпоксидные смолы. Эксперименты проводились в атмосфере воздуха в алюминиевых тиглях с отверстиями объемом 40 мкм. Полученные данные анализировались в соответствии с требованиями стандарта ГОСТ Р 56755-2015.

Свойства стеклопластика марки ВПС-68 и углепластика марки ВКУ-59 исследовали на образцах, изготовленных методом автоклавного формования.

Горючесть углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на соответствие требованиям АП-25 (Приложение F часть I) определяли по ГОСТ Р 57924-2017. Основная идея второго метода состоит в том, что источник возгорания воздействует на нижнюю часть вертикального образца в течение определенного времени, после чего оценивается способность образца к самостоятельному тушению пламени. Эта способность определяется длиной прогорания, временем горения после исключения источника возгорания и количеством капель, выпавших из образца. Второй метод включает два варианта испытаний, отличающихся продолжительностью воздействия источника на образец (60 или 12 секунд).

Дымообразование углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на соответствие требованиям АП-25 (Приложение F часть V) определяли в соответствии с

ГОСТ 24632-81. Основная идея данного способа — исследование интенсивности света, который проходит сквозь задымленное помещение во время термического разложения образца. Затем производится расчет концентрации дыма в зависимости от времени испытания, скорости выделения дыма, степени непрозрачности и массовой концентрации дыма.

Исследование наличия и токсичности газов в процессе термического разложения полимерного композиционного материала проводилось в герметичной камере, как при горении, так и при пиролизе, с применением газоанализаторных трубок.

Результаты и обсуждение

Исследованы процессы отверждения клеевого связующего марки ВСК-14-6 пониженной горючести в сравнении с клеевым связующим марки ВСК-14-1 с теплостойкостью 80 С, не содержащим соединений, снижающих горючесть, с целью исследования влияния бромосодержащих смол на процесс отверждения связующего. Исследование было выполнено с использованием метода динамической сканирующей калориметрии (ДСК) при динамическом повышении температуры 10 °С/мин в окружающей атмосфере воздуха. Результаты исследований реакционной способности клеевого связующего марки ВСК-14-6 в сравнении с клеевым связующим ВСК-14-1 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Температурные параметры процесса отверждения клеевого связующего ВСК-14-6 в сравнении с клеевым связующим ВСК-14-1.

Наименование показателей	Значение показателей для клеевых связующих марок	
	ВСК-14-6	ВСК-14-1
Температура начала активной реакции отверждения связующего в препреге (скорость нагрева 10 °С/мин), °С	156,6	151,7
Температура максимума пика отверждения связующего в препреге, °С	165,4	166,07
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	306,51	327,5

Как видно из таблицы 1 использование в составе клеевого связующего ВСК-14-6 бромосодержащих смол приводит в сравнении со связующим ВСК-14-1 к незначительному сдвигу температурного диапазона реакции отверждения, протекающего от 130 до 216 °С. При этом температура максимума пика отверждения клеевого связующего ВСК-14-6 находится на уровне ВСК-14-1 и составляет 165,4 °С, а тепловой эффект снижается до 306,51 Дж/г (с 327,5 Дж/г для ВСК-14-1) [10].

Пониженный тепловой эффект реакции отверждения клеевого бромосодержащего клеевого связующего марки ВСК-14-6 свидетельствует о его меньшей химической активности в сравнении с клеевым связующим ВСК-14-1. Это свойство является наиболее предпочтительным, поскольку позволяет расширить временной диапазон переработки связующего в клеевой препрег.

Этот вывод был подтвержден в процессе исследования реологических характеристик (динамической вязкости) клеевого связующего марки ВСК-14-6 в сравнении с клеевым связующим марки ВСК-14-1.

С применением реометра в режиме контролируемого напряжения, равного 2 Па, при постоянной частоте 1,6 Гц были исследованы реологические свойства клеевого связующего ВСК-14-6 в сравнении с клеевым связующим ВСК-14-1. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

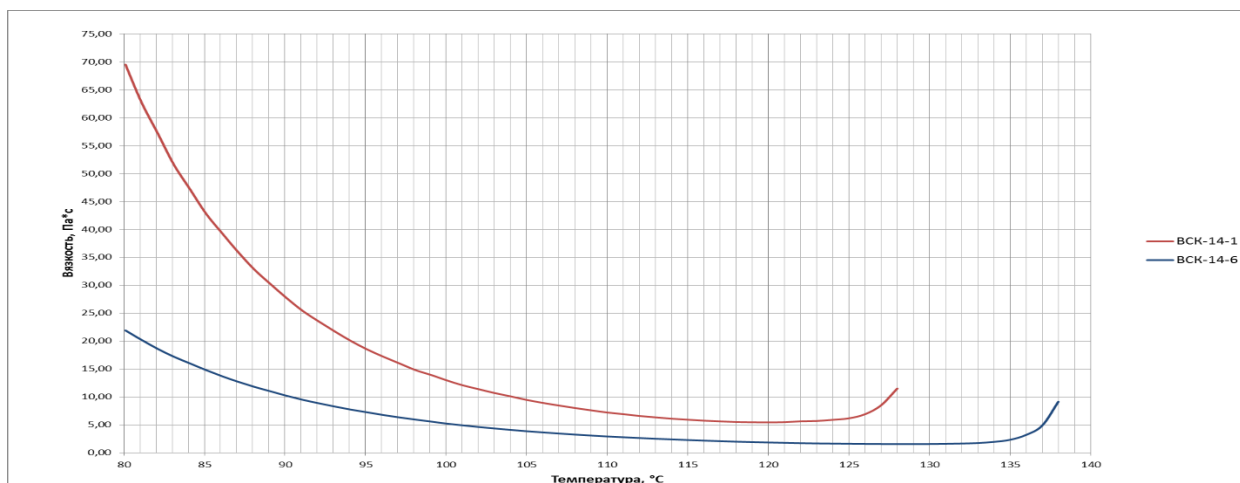
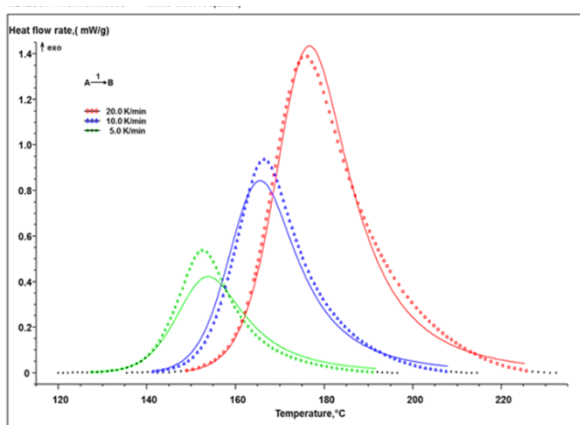


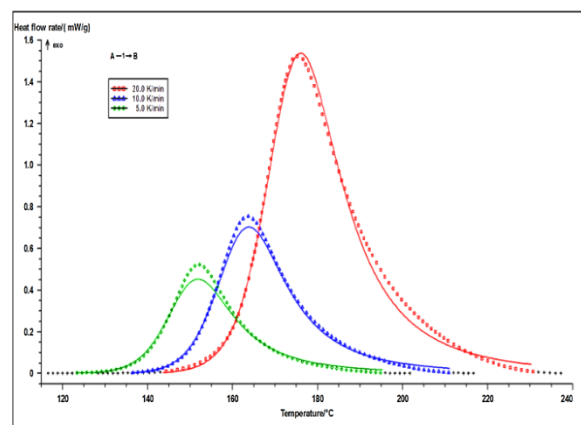
Рисунок 1. Зависимость динамической вязкости клеевых связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1 от температуры.

Динамическая вязкость связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1 в промежутке от 80 до 138 °С, представленная на рисунке 1, показывает, что клеевое связующее ВСК-14-6 обладает пониженными вязкостными характеристиками в сравнении со связующим ВСК-14-1. Динамическая вязкость при 80 °С для связующего ВСК-14-6 составляет 22 Па*с, для связующего ВСК-14-1 70 Па*с, при этом температура гелеобразования связующих ВСК-14-6 и ВСК-14-1 составляет 130 °С и 118 °С соответственно. Следует отметить, что температура, при которой достигается наименьшее значение динамической вязкости для каждого связующего, не является оптимальной для переработки связующего в препрег, так как при последующем нагреве наблюдается скачкообразное повышение динамической вязкости, что характеризует начало реакции гелеобразования [11].

При помощи метода ДСК были определены сценарии реакций отверждения, количественные и качественные характеристики этапов отверждения. Были получены данные о реакциях: коэффициенты предэкспоненциального множителя, энергия активации, коэффициент автоускорения. Результаты вычислений отражены на рисунке 2.



а)



б)

Рисунок 2 – Кривые ДСК эксперимент (точки) и расчет (сплошная линия) реакции отверждения образцов препрегов углепластика марки: а - КМКС-6.80.Т60(ВМП).37, б - КМКУ-6.80.УВ.45.

В таблице 2 приведены кинетические параметры отверждения препрегов углепластика марки КМКУ-6.80.УВ.45 и препрега стеклопластика марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).37.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции отверждения образцов препрега углепластика и стеклопластика.

Показатели, размерность	Значения для клевого препрега марки	
	КМКУ-6.80. УВ.45	КМКС-6.80. Т60(ВМП).37
Предэкспоненциальный множитель A_1, c^{-1} , $\log(A_1, c^{-1})$	18,02	18,35
Энергия активации $E_1, \text{кДж/моль}$	83,11	83,76
Порядок реакции n_1	1	1

На основании таблицы 2 можно констатировать, что на поведение механизма отверждения эпоксидного клевого связующего марки ВСК-14-6 углеродный и стеклянный наполнитель влияния не оказывает.

На основании математических моделей и кинетических кривых реакций отверждения клевого связующего марки ВСК-14-6 разработан режим отверждения, который представляет собой трехступенчатый процесс отверждения, который представлен на рисунке 3.

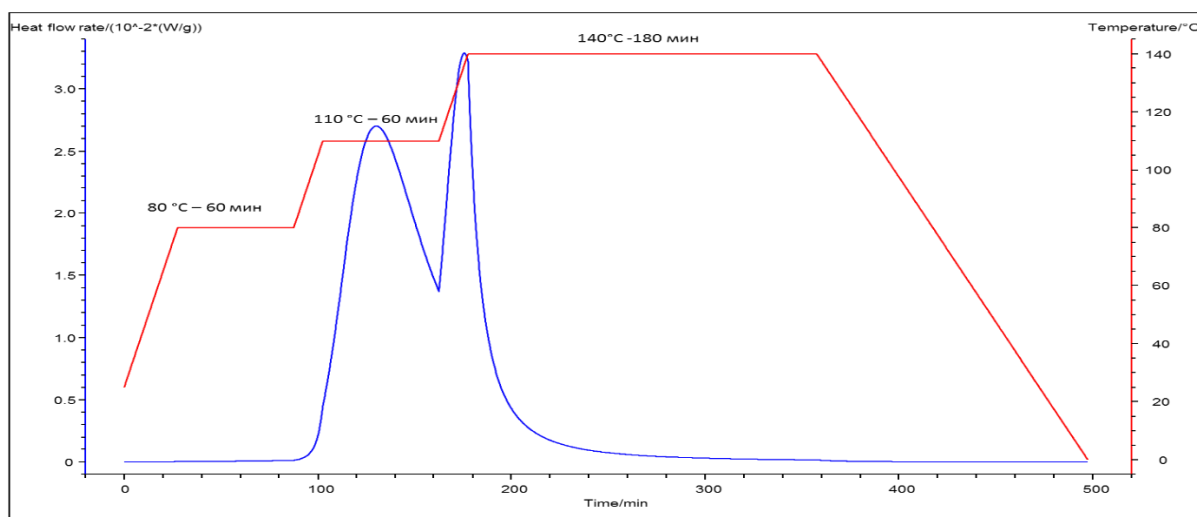


Рисунок 3. Процесс тепловыделения ΔH реакции отверждения клевого связующего марки ВСК-14-6 в препреге углепластика.

На первом этапе происходит перераспределение клевого связующего по объему полимерного композитного материала вследствие снижения вязкости связующего. Второй этап препятствует активному химическому процессу отверждения связующего, что и позволяет не допустить его саморазогрева. Окончательное отверждения композиционного материала происходит во время выдержки при высокой температуре (140 °C).

По результатам термогравиметрического анализа установлено, что степень отверждения клевого связующего марки ВСК-14-6 в составе клевого препрега составила 99,7%, что подтверждает правильность режима отверждения [12].

На основании проведенных исследований разработаны полимерные композиционные материалы: углепластик марки ВКУ-59 и стеклопластик марки ВПС-68.

С целью определения правильности разработанного режима отверждения было проведено исследование торцевой и поперечной микроструктуры углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68. Методом растровой электронной микроскопии проведена оценка заполнения межволоконного пространства клевым связующим марки ВСК-14-6.

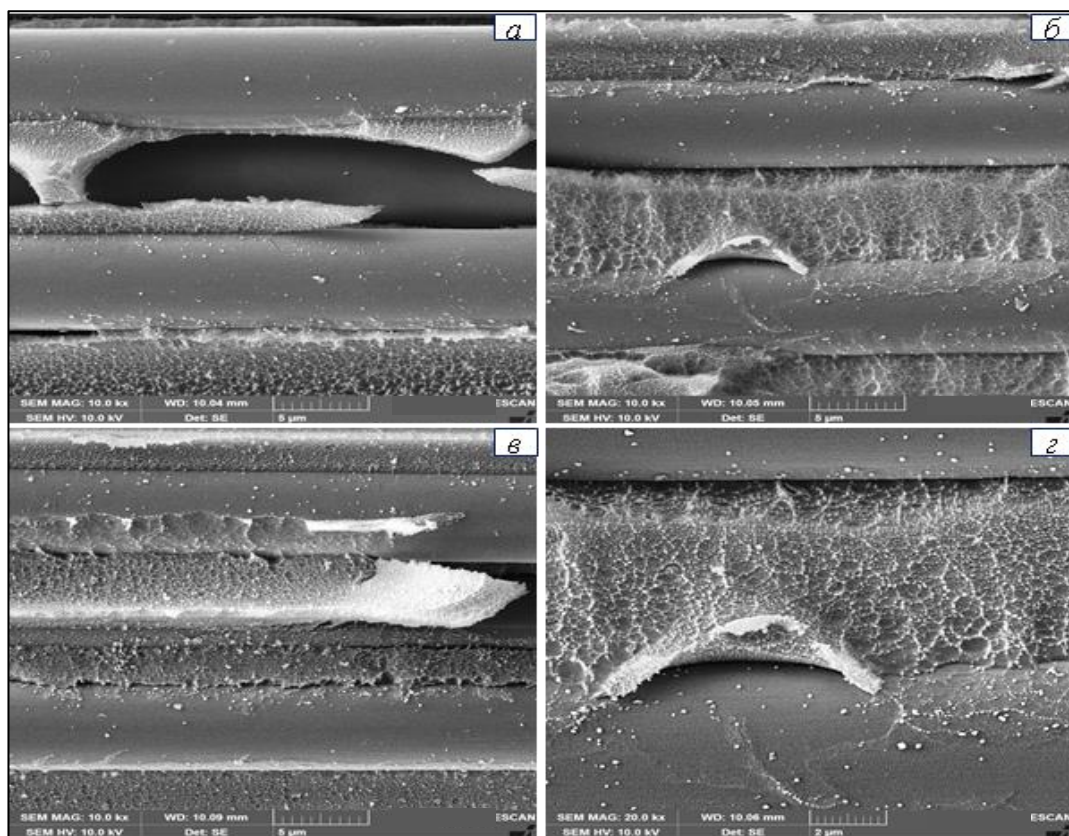


Рисунок 4. Микроструктура поверхности углепластика марки ВКУ-59:
а,б) $\times 10000$; в) $\times 10000$; г) $\times 20000$.

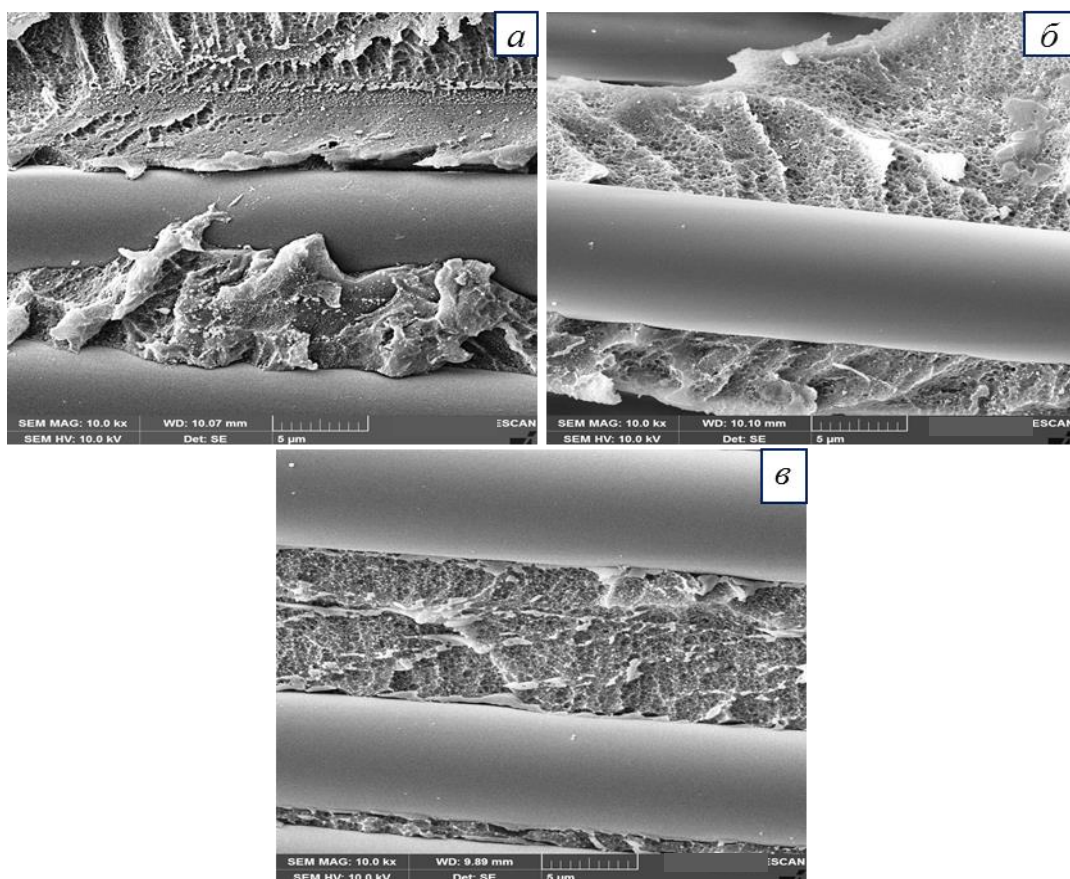


Рисунок 5. Микроструктура поверхности стеклопластика ВПС-68, $\times 10000$.

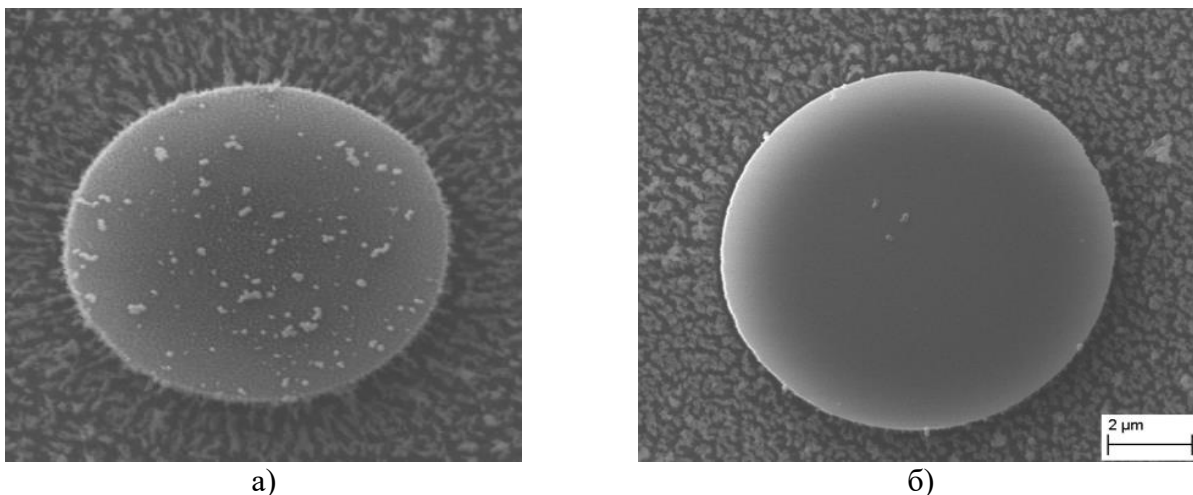


Рисунок 6. Микроструктура строения граничного слоя волокно-матрица, увеличение $\times 15000$: а) углепластик ВКУ-59; б) стеклопластик ВПС-68.

Между моноволоком и связующим имеется четкая граница раздела, при этом структура приграничного слоя (~ 1 мкм) отличается от структуры связующего в массе. Значимым различием строения граничного слоя волокно-матрица в углепластике и стеклопластике является наличие выраженных радиально ориентированных образований микродисперсной фазы в граничном слое в углепластике [13].

За счет оптимальных реологических характеристик клеевого связующего ВСК-14-6 и разработанного многоступенчатого режима формования полимерного композиционного материала достигается заполнение межволоконного пространства размером меньше 1 мкм. Исследования микроструктуры углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика ВПС-68 показали, что полностью отсутствуют микродефекты в виде пор.

Одним из важнейших вопросов обеспечения пожаробезопасности является надёжность экранирования зон с высокой вероятностью возникновения пожара (пожароопасных зон) от других элементов планера - пассажирских и багажно-грузовых отсеков.

В соответствии с требованиями АП-25 Приложение F часть I п. 853 (a)(i) панели облицовки потолка и стен, перегородки, конструкция буфета, стенки больших шкафов, настилы конструкций, а также материалы, используемые для размещения, должны быть самозатухающими при испытаниях в вертикальном положении [14].

В таблице 2 представлены результаты испытаний на горючесть образцов углепластика марки ВКУ-59, стеклопластика марки ВПС-68 полученных по вышеуказанному режиму отверждения.

Как видно из таблицы 3, углепластик марки ВКУ-59 и стеклопластик марки ВПС-68 на основе клеевого связующего пониженной горючести марки ВСК-14-6 соответствует требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 25.853 (a) по горючести и классифицируются как самозатухающие.

Для изготовления трехслойных сотовых конструкций, когда формирование обшивки из клеевых препрегов и приклеивание ее к сотовому заполнителю происходит за одну технологическую операцию применяется клеевой препрег с увеличенным содержанием связующего. Необходимость применения клеевого препрега с увеличенным содержанием клеевого связующего в процессе изготовления сотовой конструкции вызвана тем, что избыток связующего требуется для образования галтелей на торцах сот, за счет чего увеличивается площадь склеивания обшивки с сотовым заполнителем и повышается прочность клеевого соединения.

Таблица 3. Результаты испытаний углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на горючесть в вертикальном положении.

Марки материала	Толщина образца, мм	Продолжительность экспозиции пламенем горелки, с	Продолжительность остаточного горения, с	Длина обугливания, мм	Продолжительность горения капель, с
ВКУ-59	1,11	60	0	56,3	нет
	2,10		2,3	59,0	нет
	3,99		1,0	39,0	нет
ВПС-68	1,23	60	0	72,0	нет
	2,28		1,6	53,3	нет
	4,18		0,6	46,3	нет
АП-25 Приложение F часть I (a)(1)(i), не более			15	152	3

При использовании клеевых препрегов с увеличенным содержанием клеевого связующего ВСК-14-6 следует учитывать повышенную текучесть связующего, проявляющуюся в процессе его отверждения. При формовании сотовой конструкции по трехступенчатому режиму, наличие второй технологической ступени при температуре $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение (60 ± 5) минут приводит к стеканию связующего марки ВСК-14-6 по стенкам сотового заполнителя. За счет этого происходит уменьшение площади склеивания и снижение прочности клеевого соединения. Таким образом, в процессе формования образцов сотовой конструкции необходимо исключение второй технологической ступени при температуре $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение (60 ± 5) минут. Процесс формования сотовых конструкций следует проводить в две стадии, в ходе которого на первой стадии при температуре $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ за счет термоусадки связующего происходит его натек на торцах сот с образованием качественных галтелей, а на второй стадии формования сотовой конструкции при температуре 140°C достигается полное отверждение связующего.

Прессовым методом формования были изготовлены образцы трехслойных сотовых конструкций панелей пола из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 и проведено исследование их свойств на соответствие требованиям АП-25 Приложение F часть I п. 853 (a)(i) по горючести (таблица 4).

Существенным недостатком полимерных композиционных материалов является их повышенная пожарная опасность, ведущая к выделению большого количества дыма при пиролизе и горении. Исследование данного показателя является неотъемлемой частью при проектировании конструкций (деталей), изготавливаемых из ПКМ, которые планируются к применению во внутренней части самолета [15].

ПКМ планируемые к применению в самолете в качестве отделки, должны соответствовать требованиям АП-25 Приложение F часть V. Так, удельная оптическая плотность дыма после 4 минут не должна превышать 200.

Проведены испытания образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола на соответствие требованиям АП-25 Приложение F часть V по дымообразующей способности, с целью определения возможности применения данных материалов во внутренней части самолета (таблица 5).

Из данных, представленных в таблице 5, следует, что образцы трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 отвечают требованиям АП-25 Приложение F часть V, а также требованиям, предъявляемым к импортным трехслойным сотовым конструкциям. Трехслойные сотовые конструкции панелей пола с обшивками из стеклопластика марки ВПС-68 не соответствуют требованиям АП-25 по дымообразующей способности.

Таблица 4. Результаты испытаний образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на горючесть.

Материал	Толщина образца, мм	Продолжительность экспозиции пламенем горелки, с	Продолжительность остаточного горения, с	Длина обугливания, мм	Продолжительность горения капель, с
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из углепластика ВКУ-59	10,28	60	0	9	0
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из стеклопластика ВПС-68	10,06	60	0	84	0
АП-25 Приложение F часть I (a)(1)(i), не более			15	152	3
FAR/CS-25.853 Part I (a)(i), max			15	152	3
ABD 0031 (Airbus)			15	203	5

Таблица 5. Результаты испытаний образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на дымообразующую способность.

Наименование материала	Толщина, мм	Режим испытания	Показатель удельной оптической плотности дыма		
			Д ₂	Д ₄	Д _{макс}
1		2	3	4	5
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из углепластика ВКУ-59	10,36	Горение	159	199	205
	10,38	Пиролиз	137	160	171
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из стеклопластика ВПС-68	10,49	Горение	201	233	236
	10,54	Пиролиз	129	156	177
1		2	3	4	5
АП-25 Приложение F часть V, не более		Горение	-	200	-
FAR/CS-25.853 Part V, max		Горение	-	200	-
ABD 0031 (Airbus)		Горение	-	250	-

Необходимо отметить, что для изготовления панелей пола летательной техники из ПКМ важно обеспечить низкую горючесть данных конструкций. Требованиями АП-25 Приложение F на сегодняшний день не регламентирован показатель дымообразующей способности для конструкций панелей пола.

Увеличение доли применения ПКМ во внутренней части самолета за последние годы существенно увеличило вероятность отравления пассажиров продуктами горения данных материалов. В связи с этим важной задачей для обеспечения пожарной безопасности ПКМ и конструкций на их основе является определение токсичности продуктов горения данных материалов.

В настоящий период времени в нормах АП-25 уровень токсичности продуктов горения не регламентирован, но регламентирован ведущими авиастроительными корпорациями, такими как ПАО «Яковлев», Boeing, Airbus, Bombardier, и используется при квалификационных испытаниях материалов.

В связи с этим, были проведены испытания образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 по определению токсичности продуктов горения (таблица 6).

Таблица 6. Результаты испытаний образцов трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 на токсичность.

Наименование	Средняя толщина, мм	Режим испытания	Ед. изм.	Количество продуктов горения					
				NO _x	HC N	CO	HCl	SO ₂	HF
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из углепластика ВКУ-59	10,16	Горение	мг/м ³	1	0,1	250	0,5	1	0,5
			ppm	0,79	0,09	213	0,33	0,37	0,59
		Пиролиз	мг/м ³	1	0,1	100	0,5	1	0,5
			ppm	0,79	0,09	85	0,33	0,37	0,59
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из стеклопластика ВПС-68	10,16	Горение	мг/м ³	1	0,1	300	0,5	1	0,5
			ppm	0,79	0,09	255	0,33	0,37	0,59
		Пиролиз	мг/м ³	1	0,1	150	0,5	1	0,5
			ppm	0,79	0,09	128	0,33	0,37	0,59
СБ-21 (ПАО «Яковлев»)		Горение	мг/м ³	13	13	200	1	1	1,5
			ppm	10,3	11,4	170	0,66	0,37	1,78
ABD 0031 (Airbus)		Горение	мг/м ³	126	170	1176	230	269	84
			ppm	100	150	1000	150	100	100
SMP 800-C (Bombardier)		Горение	мг/м ³	126	113	4116	765	269	84
			ppm	100	100	3500	500	100	100
BSS 7239 (Boeing)		Горение	мг/м ³	126	170	4116	765	269	168
			ppm	100	150	3500	500	100	200
ASTM E1678		Горение	мг/м ³	-	170	-	5666	-	-
			ppm		150		3700		
ISO 13344		Горение	мг/м ³	214	187	6703	5819	3766	2436
			ppm	170	165	5700	3800	1400	2900

По полученным в процессе исследований результатам по токсичности можно сделать следующий вывод, что конструкции панелей пола с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 полностью соответствуют международным стандартам, которые могут быть использованы в авиастроении.

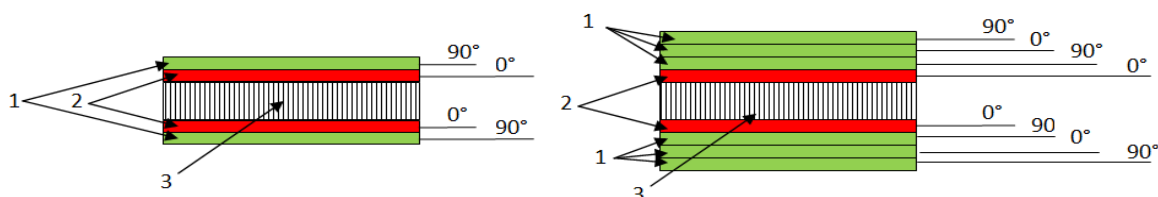
В связи с тем, что разработанные материалы не в полной мере соответствуют требованиям СБ-21 (ПАО «Яковлев»), изучение вопроса предельно допустимой концентрации угарного газа СО на человека представило дополнительный интерес.

Как видно из таблицы 7, содержание угарного газа СО в количестве 250 - 300 мг/м³ через 6 часов вызывает головную боль. Важно при этом отметить тот факт, что задымление в салоне самолета является аварийной ситуацией, в связи с которой полет воздушного судна должен быть прекращен на ближайшем аэродроме. Нормами АП-25 п. 25.803 (с) регламентировано время аварийной эвакуации из самолета на землю, которое составляет 90 секунд.

По двухступенчатому режиму были изготовлены КПО, представляющие собой заготовки панелей пола (ЗПП) трехслойной сотовой конструкции с обшивками из углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68 четырех типов с применением сотового заполнителя марки ССП-1 (рисунок 7, 8).

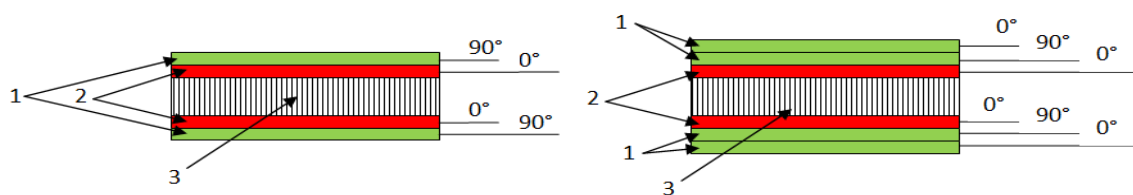
Таблица 7. Сравнительная характеристика симптомов отравления при длительном воздействии угарным газом СО на человека.

Наименование	СО, мг/м ³	Длительность воздействия	Симптомы отравления
СБ-21 (ПАО «Яковлев»)	200	6 часов	Боль в области лба, быстро исчезающая на свежем воздухе
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из углепластика ВКУ-59	250	5 - 6 часов	Головная боль, ощущение пульсации в висках, головокружение
Трехслойная сотовая панель с обшивкой из стеклопластика ВПС-68	300		



1 - КМКУ-6.80.УВ.45; 2 - КМКУ-6.80.УВ.65; 3 – сотовый наполнитель

Рисунок 7. Схема выкладки трехслойной сотовой конструкции из клеевых препрегов марки КМКУ-6.80.УВ.



1 - КМКС-6.80.Т60.37; 2 - КМКС-6.80.Т60.55; 3 – сотовый наполнитель марки

Рисунок 8. Схема выкладки трехслойной сотовой конструкции из клеевых препрегов марки КМКС-6.80.Т60(ВМП).

Из полученных КПО трехслойной сотовой конструкции были вырезаны образцы для определения основных свойств конструкций панелей пола. По результатам анализа установлено, что разработанные конструкции панелей пола по показателям разрушающей нагрузки при 3-х точечном изгибе, усилию отслаивания обшивки от сотового наполнителя, а также массы 1 м² сотовой конструкции находятся на уровне или превышают отечественные и зарубежные аналоги, но несколько уступают по показателю прочности при сжатии трехслойной сотовой конструкции.

Сравнительная оценка КПО трехслойных сотовых конструкций панелей пола с обшивками из клеевых угле- и стеклопластиков на основе связующего марки ВСК-14-6 в сопоставлении с существующими панелями пола изделий Ил-114, Ил-96, Ту-204, Ту-214 показала их высокую весовую эффективность (масса 1 м² панелей пола 2,5–3,6 кг вместо 2,5–5,2 кг).

Таблица 8. Сравнительная оценка свойств трехслойных сотовых конструкций панелей пола различных производителей.

Наименование показателя	Тип панели	Назначение показателя КПО трехслойной сотовой конструкции				
		НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ		ОАО «НИАТ»	Hexcel Composites	AIM Composites
Разрушающая нагрузка при 3-х точечном изгибе при 20 °С, Н	1	ЗПП-2-2	1245	1300	1250	1100
		ЗПП-3-2	1228			
	2	ЗПП-1-2	1352	1500	1290	1400
		ЗПП-3-3	2550			
	3	ЗПП-1-3	2560	2450	2450	2450
	4			2450	2460	2450
Масса 1 м ² , кг	1	ЗПП-2-2	2,34	2,5	2,5	2,5
		ЗПП-3-2	2,52			
	2	ЗПП-1-2	2,93	3,1	3,1	3,1
		ЗПП-3-3	3,00			
	3	ЗПП-1-3	3,60	3,8	3,8	3,8
	4			3,8	3,8	3,8
ЗПП – Заготовки панелей пола на основе сотозаполнителя марки ССП-1						

Заключение

Установлено, что за счет содержания в составе клеевого связующего марки ВСК-14-6 бромированных смол достигается снижение теплового эффекта реакции отверждения, которое позволяет расширить временной диапазон переработки связующего в клеевой препрег. При этом, за счет низкой вязкости клеевого связующего марки ВСК-14-6, которая составляет 22 Па*с при 80 °С в процессе переработки в препрег, и правильно разработанного режима отверждения полимерной матрицы в составе препрега достигается полное заполнение межволоконного пространства размером меньше 1 мкм, что подтверждается микроструктурными исследованиями.

По результатам испытаний углепластика марки ВКУ-59 и стеклопластика марки ВПС-68, а также сотовых конструкций на их основе на горючесть установлено полное соответствие требованиям АП-25 Приложение F часть I (a)(1)(i). Трехслойная сотовая конструкция на основе углепластика марки ВКУ-59 соответствует требованиям АП-25 Приложение F часть V по дымообразующей способности. Трехслойные сотовые конструкции панелей пола с обшивками из стеклопластика марки ВПС-68 не соответствуют требованиям АП-25 по дымообразующей способности. Результаты испытаний на токсичность продуктов выделяемых в процессе горения трехслойных сотовых конструкций панелей пола показали соответствие мировым требованиям.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
3. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2019. Т. 10: Клей, герметики, резины, гидрожидкости, ч. 1: Клей, клеевые препреги. 276 с.
4. Вешкин Е. А., Сатдинов Р. А., Баранников А. А. Современные материалы для салона самолета. Труды ВИАМ 2021. №9 (дата обращения: 20.10.2024). [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-9-33-42)
5. Вешкин Е.А.; Сатдинов Р.А.; Постнов В.И.; Баранников А.А. Современные материалы для салонов самолета. Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности». 23 октября 2020.

6. Шершак П.В., Косарев В.А., Рябовол Д.Ю. Гибридные обшивки в сэндвич-конструкциях панелей пола летательных аппаратов. *Авиационные материалы и технологии* № 3 (52) 2018. С. 35-41 (дата обращения: 20.10.2024). DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-35-41.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33 (дата обращения: 20.10.2024). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
8. Старков А. И., Исаев А. Ю., Куцевич К. Е. Комплексная оценка воздействия эксплуатационных и климатических испытаний на изменение прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. Часть 2. Стеклопластик марки ВПС-68. Труды ВИАМ 2024 №4 (дата обращения: 20.10.2024). [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2024-0-4-98-107](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2024-0-4-98-107)
9. Старков А. И., Исаев А. Ю., Куцевич К. Е. Комплексная оценка воздействия эксплуатационных и климатических испытаний на изменение прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе клеевых препрегов. Часть 1. Углепластик марки ВКУ-59. Труды ВИАМ 2024 №3 (дата обращения: 20.10.2024). [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2024-0-3-91-100](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2024-0-3-91-100)
10. Большаков В.А., Антюфеева Н.В. Оценка модели процесса отверждения клеевого связующего в препреге // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 4 (73). Ст. 07. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 20.10.2024). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-4-66-77.
11. Антюфеева Н.В., Старков А.И. Влияние содержания галогеносодержащего олигомера в составе клеевого связующего на кинетику процесса отверждения препрегов. VI Всероссийская научно-техническая конференция «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». 18 ноября 2022 Москва. С.198-216
12. Старков А. И., Куцевич К. Е., Петрова А. П., Антюфеева Н. В. К вопросу о выборе температурно-временного режима отверждения препрега углепластика КМКУ-6.80.SYT49(S) на основе клеевого связующего пониженной горючести (дата обращения: 20.10.2024). Труды ВИАМ 2023 №3. [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2023-0-3-29-38](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2023-0-3-29-38)
13. Гуляев А. И., Шуртаков С. В. Количественный анализ микроструктуры граничного слоя «волокну–матрица» в углепластиках. Труды ВИАМ 2016 № 7 (дата обращения: 20.10.2024). [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-7-8-8).
14. Барботько С.Л. Пути обеспечения пожарной безопасности авиационных материалов. *Российский химический журнал*, т. LIV, № 1, 2010 г.
15. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Особенности испытаний авиационных материалов на пожароопасность. Часть 2. Испытания на горючесть. Влияние продолжительности экспозиции пламенем горелки. *Пожаровзрывобезопасность* 2015 Том 24 № 3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ТЕПЛОЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ И ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА

Салимов И.Э., Бабашов В.Г., Беспалов А.С.

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

Аннотация. В работе были проведены исследования экспериментальных образцов гибких волокнистых теплозвукоизоляционных материалов низкой плотности на основе стеклянных и кварцевых волокон после нанесения связующих различных составов. Исследованы плотность, гибкость, упругость, влажность, сорбционная влажность в течение 30 суток и предел прочности при растяжении в соответствии с ГОСТ 17177-94. Также приведены сравнительные характеристики полученных теплозвукоизоляционных материалов с теплозвукоизоляционными материалами марок ВТИ-29, АТМ-1 и Microlite AA blankets.

Введение

Разработка авиационной техники нового поколения в совокупности с ужесточением требований к безопасности и уровню комфорта пассажиров, а также уменьшению удельного расхода топлива и повышению удельной тяги двигателей диктует необходимость рассмотрения новых решений в области материаловедения.

На сегодняшний день в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработан новый теплозвукоизоляционный материал марки ВТИ-29, который по своим эксплуатационным характеристикам не уступает импортному материалу Microlite AA blankets (США) и отечественному материалу АТМ-1. Разработка материала ВТИ-29, в свою очередь, потребовала разработки нового оборудования для его получения [1] и нового связующего марки ВС-74, которое помимо высоких физико-механических свойств [2-3], придает материалу гидрофобность за счет введения гидрофобизаторов [3-5], а также пожаробезопасные свойства: малое выделение дыма, ограниченное распространение пламени при воздействии теплового потока и склонность к самозатуханию [6-7].

Так как материалы Microlite AA blankets, АТМ-1 и ВТИ-29 обладают небольшим диапазоном рабочих температур от -60 °С до 100 °С, а при кратковременном воздействии могут выдерживать температуру до 235 °С, что значительно ограничивает их применение для высоко нагретых частей авиационной техники. Например, данные материалы не применимы для теплоизоляции авиационных двигателей. Кроме того представленные материалы прогорают при воздействии открытого пламени керосиновой горелки и не соответствуют требованиям НЛГ-25 приложения F части VII на прогорание без применения дополнительной огнеупорной облицовки.

Таким образом, целью данной работы является изготовление и исследование физико-механических и гидрофобных свойств экспериментальных образцов новых теплозвукоизоляционных материалов с расширенным диапазоном рабочих температур и устойчивых к прогоранию.

Материалы и методы

В рамках данной работы были изготовлены экспериментальные образцы теплозвукоизоляционного материала низкой плотности на основе кварцевого волокна с применением связующего марки ВС-74. Выбор кварцевого волокна обусловлен его большей термостойкостью (до 1250 °С) по сравнению со стекловолокном, поэтому данный материал потенциально устойчив к прогоранию в соответствии с требованиями приложения F части VII НЛГ-25.

Также были изготовлены из стекловолокна экспериментальные образцы теплозвукоизоляционных материалов, в которых в качестве основных компонентов

связующих использовались натриевое (состав 1) и калиевое (состав 2) жидкие стекла с добавлением в качестве гидрофобизатора полиметилфенилсилоксана. Такой состав позволяет обеспечить увеличение верхнего предела рабочей температуры до 350 °С.

В соответствии с ГОСТ 17177-94 были исследованы плотность, физико-механические свойства полученных экспериментальных образцов теплозвукоизоляционных материалов: упругость, гибкость и предел прочности при растяжении; а также гидрофобные свойства: влажность и сорбционная влажность в течение 30 суток.

Результаты исследований

Результаты исследований плотности, физико-механических и гидрофобных свойств экспериментальных образцов низкоплотных гибких волокнистых теплозвукоизоляционных материалов на основе стеклянных и кварцевых волокон после нанесения связующих различных составов представлены в таблице 1. Исследования проводили в соответствии с ГОСТ 17177–94.

Таблица 1. Результаты исследований плотности, физико-механических и гидрофобных свойств экспериментальных образцов низкоплотных гибких волокнистых теплозвукоизоляционных материалов и их сравнение с материалами марок ВТИ-29, Microlite AA blankets и АТМ-1.

Материал	Плотность, кг/м ³	Упругость, %	Гибкость (наименьший радиус изгиба), мм	Предел прочности при растяжении, кПа	Влажность, %	Сорбционная влажность, %
Кварцевое волокно + ВС-74	8,3±0,5	94,3±1,4	15	1,72±0,09	0,5±0,1	19,3±6,1
Стекловолокно + состав 1	9,7±0,5	67,2±1,5	15	0,78±0,09	2,5±0,1	115,4±7,5
Стекловолокно + состав 2	9,6±0,6	70,8±1,9	15	0,86±0,06	2,3±0,1	102,8±7,8
ВТИ-29	9,0±0,6	90,8±1,4	15	1,33±0,07	0,5±0,1	22,2±4,2
Microlite AA blankets	9,6±0,9	93,5±1,5	15	1,80±0,06	2,0±0,3	72,6±6,4
АТМ-1	9,8±0,2	87,7±1,9	15	–	2,0±0,3	30,0±5,3

Из таблицы 1 видно, что наименьшей плотность (8,3±0,5 кг/м³) и наибольшей упругостью (94,3±1,4 %) обладают экспериментальные образцы теплозвукоизоляционного материала на основе кварцевого волокна, полученные с применением связующего ВС-74. Низкая плотность и высокая упругость полученного материала по сравнению с материалом марки ВТИ-29, который был получен из стекловолокна с применением связующего ВС-74, обусловлена более равномерным распределением связующего по длине волокна и лучшей адгезией связующего марки ВС-74 к кварцевому волокну, чем к стекловолокну, о чем свидетельствуют изображения с электронного микроскопа (рисунок 1). Также на упругость и плотность влияет то факт, что средний диаметр кварцевого волокна составляет ~ 3 мкм, а средний диаметр стекловолокна в материале ВТИ-29 составляет ~ 1 мкм. Уменьшение диаметра волокна способствует снижению упругих свойств материала. Повышенная плотность (9,6±0,9 кг/м³) материала Microlite AA blankets обусловлена слоистой структурой материала, а высокая упругость (93,5±1,5 %) – большим разбросом диаметров волокон от 1 мкм до 20 мкм. Высокая плотность материала АТМ-1 (9,8±0,2 кг/м³) также связана со слоистой структурой материала, а снижение упругости (87,7±1,9 %) можно объяснить неравномерным распределением связующего в материале по сравнению с материалами ВТИ-29 и Microlite AA blankets, а также по сравнению с образцами материала на основе кварцевого

волокна. Следует отметить, что в материале на основе кварцевого волокна и в материале марки ВТИ-29 слоистая структура отсутствует, а волокна в материалах распределены хаотично.

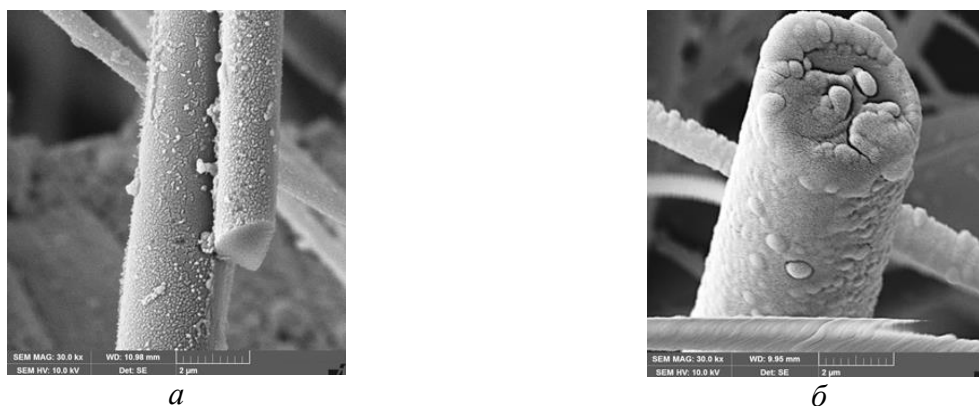


Рисунок 1. Микроструктура поверхности волокна теплозвукоизоляционного материала марки ВТИ-29 (а) и экспериментального образца теплозвукоизоляционного материала на основе кварцевого волокна с применением связующего марки ВС-74 (б).

Предел прочности при растяжении экспериментальных образцов теплозвукоизоляционного материала на основе кварцевого волокна с применением связующего ВС-74 находится на одном уровне с материалом Microlite AA blankets $\sim 1,80$ кПа, что для гибких теплозвукоизоляционных материалов низкой плотности является высоким показателем. Данный результат можно объяснить высокой адгезией связующего ВС-74 к кварцевому волокну и частично кристаллической мелкозернистой структурой смолы, применяемой в связующем [8]. Материал ВТИ-29 обладает меньшей, но приемлемой прочностью на разрыв $\sim 1,33$ кПа, что объясняется более низкой адгезией связующего марки ВС-74 к стекловолокну по сравнению с кварцевым волокном. Наименьший радиус изгиба для всех образцов составил 15 мм и не зависит от природы связующего и волокна.

Из таблицы 1 видно, что наилучшими гидрофобными свойствами обладают экспериментальные образцы теплозвукоизоляционного материала на основе кварцевого волокна с применением связующего ВС-74 и материала марки ВТИ-29. Данный результат обусловлен в первую очередь свойствами связующего ВС-74, которое содержит в составе гидрофобизирующие добавки. Довольно высокое значение влагопоглощения для материала Microlite AA blankets ($72,6 \pm 6,4$ %) обусловлено наличием в составе материала гидрофильного аппрета для стекловолокна.

Экспериментальные образцы теплозвукоизоляционных материалов на основе стекловолокна с применением в качестве основных компонентов связующих натриевое и калиевое жидкие стекла с добавлением в качестве гидрофобизатора полиметилфенилсилоксана обладают плотностью на уровне материалов Microlite AA blankets и АТМ-1, но показали неудовлетворительные механические и гидрофобные свойства. Низкие значения упругости и предела прочности на разрыв связаны с высокой хрупкостью тонких пленок жидких стекол. А низкие гидрофобные свойства связаны с высоким влагопоглощением непосредственно самих жидких стекол.

Заключение

В работе показано, что экспериментальные образцы теплозвукоизоляционного материала на основе кварцевого волокна, полученные с применением связующего марки ВС-74, обладают меньшей плотностью $8,3 \pm 0,5$ кг/м³ по сравнению с материалами на основе стекловолокна (ВТИ-29, Microlite AA blankets, АТМ-1), а также улучшенными физико-механическими характеристиками при сохранении гидрофобных свойств по сравнению с

материалом марки ВТИ-29. Полученный результат обусловлен в первую очередь свойствами связующего ВС-74. Таким образом, получены образцы материала потенциально устойчивого к прогоранию в соответствии с требованиями приложения F части VII НЛГ-25 с улучшенными физико-механическими свойствами и пониженной плотностью.

Также показано, что применение калиевого и натриевого жидких стекол в качестве основы связующего нецелесообразно, т.к. полученные экспериментальные образцы теплозвукоизоляционных материалов обладают низкими физико-механическими свойствами и высоким влагопоглощением. Применение жидких стекол в качестве основы для связующего потенциально возможно только при условии их модификации полимерными добавками.

Список литературы

1. Устройство для получения нетканого теплоизоляционного материала: пат. 2817837 Рос. Федерация; заявл. 20.07.2023; опубл. 22.04.2024.
2. Тарасов В.А., Степанищев М.А., Боярская Р.В. Прочность волокнистых композиционных материалов с наномодифицированным наполнителем // Вестник МГТУ им.Н.Э.Баумана. Сер.:Машиностроение. 2013. №3. С.120-129.
3. Антипов В.В., Салимов И.Э., Беспалов А.С., Бабашов В.Г. Исследование влияния состава связующего на плотность, физико-механические и гидрофобные свойства теплозвукоизоляционного материала // Труды ВИАМ: : электрон. науч.-технич. журн. 2024. № 9 (139). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.01.2024.) DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-9-25-32.
4. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика //Авиационные материалы и технологии, 2020. №2. С. 41-49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
5. Нефедов Н.И., Хасков М.А., Петрова А.П., Бузник В.М. Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе // Труды ВИАМ. 2017. № 2 (50). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.07.2024.) DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-11-11.
6. Орлов А.В., Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н. Антипирены для создания труднотгорючих и пожаробезопасных полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2022. № 1. С. 23–30. DOI: 10.31044/1813-7008-2022-0-1-23-30.
7. Истомин А.В., Беспалов А.С., Бабашов В.Г. Придание повышенной огнестойкости теплозвукоизоляционному материалу на основе смеси неорганических и растительных волокон // Авиационные материалы и технологии, 2018. №4. С. 74-78. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-74-78.
8. Салимов И.Э., Беспалов А.С., Бабашов В.Г., Максимов В.Г. Исследование влияния химического состава смол марок Фенотам Н210, Фенотам Н210М, КМФ-С, СФЖ-3024 на их физико-химические свойства // Труды ВИАМ. 2024. № 2 (132). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-2-84-91.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ КЕРАМОПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ НА
ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 12 С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА**

Кузнецова Е.В., Смирнов А., Гусаров А.В., Курмышева А.Ю., Мелешкин Я.Р.

Московский государственный технологический университет «Станкин»
Кафедра высокоэффективных технологий и обработки

Аннотация. Целью исследования было изучение влияния добавления оксида графена (ОГ) на реологические свойства керамополимерных смесей на основе полиамида 12 (ПА12) с высоким содержанием оксида алюминия (Al_2O_3). Методом лиофильной сушки приготовлены смеси Al_2O_3 + ОГ с содержанием ОГ 0, 0.25 и 0.50 об.%. Полученные смеси были высушены и перемешаны с парафином (П), стеариновой кислотой (СК) и полиамидом 12 в органическом растворителе и имели следующий состав 74об.%(Al_2O_3 +ОГ)/26об.%(ПА12+П+СК) с выбранным содержанием ОГ. Далее на ротационном реометре при температуре 220°C были проведены реологические испытания изготовленных композиций. Результаты исследования показали положительное влияние добавление ОГ в керамополимерные смеси на основе полиамида 12. Положительные результаты работы возможно будет применять для улучшения реологических свойств керамополимерных композиций в технологиях литья керамики под давлением и 3D печати.

Ключевые слова: реологические свойства, полиамид 12, оксид алюминия, оксид графена, высоконаполненные смеси

Введение

Технология послойного синтеза (Fused Filament Fabrication (FFF)) активно применяется для аддитивного производства полимерных изделий сложной геометрии, обеспечивая высокую точность, скорость изготовления и сокращение производственных затрат. В последние годы метод FFF развивается в направлении создания керамических изделий путем 3D печати высоконаполненными керамическими филаментами [1]. Этот подход позволяет получать готовые керамические детали аддитивными технологиями, проходя этапы формирования сложных трёхмерных заготовок (green-bodies), удаления полимерного связующего каталитическими и/или термическими методами, а затем их спекания. Увеличение содержания керамической составляющей способствует уменьшению пористости, снижению усадки при спекании и повышению плотности, что ведет к улучшению механических характеристик конечного изделия [2]. Однако одним из ключевых факторов, определяющих успех процесса печати, являются реологические свойства используемых материалов.

Полиамид (ПА) является одним из наиболее распространенных термопластичных полимеров, применяемых в промышленных областях, включая технологии FFF [3]. В сочетании с керамическими наполнителями, такими как оксид алюминия (Al_2O_3), он используется для создания композиционных материалов, предназначенных для печати керамических заготовок [4]. Наночастицы Al_2O_3 обладают уникальными физико-химическими свойствами, включая высокую термическую стабильность, химическую инертность, электроизоляционные характеристики и способность к оптическому пропусканию. Благодаря этим свойствам, оксид алюминия широко применяется в композиционных материалах на основе полиамидов [5].

Однако введение значительных количеств керамического наполнителя приводит к увеличению вязкости смеси, что усложняет ее переработку и снижает стабильность процесса печати [6]. Одним из наиболее эффективных решений этой проблемы является применение углеродных материалов в качестве реологических модификаторов. В ряде исследований [7, 8] подтверждено положительное влияние графена, оксида графена (ОГ) и восстановленного оксида графена на реологическое поведение полимерных систем. Установлено, что графен и его производные могут одновременно выступать в роли диспергирующих агентов, реологических модификаторов и связующих компонентов, что делает их универсальными технологическими добавками для 3D-печати [8].

Благодаря наличию кислородсодержащих функциональных групп (эпоксидов, гидроксильных и карбоксильных групп), ОГ обладает высокой химической активностью и способностью к эффективному взаимодействию с полимерной матрицей, что способствует равномерному распределению керамического наполнителя и снижению вязкости расплава [9]. Это, в свою очередь, улучшает текучесть материала, что критически важно для стабильности процесса 3D-печати.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния оксида графена на реологические свойства высоконаполненных керамополимерных смесей на основе ПА 12 и Al_2O_3 для улучшения качества 3D-печатных изделий из них.

Материалы и методы

Для создания керамополимерных смесей применялись следующие материалы: порошок оксида алюминия ($\alpha-Al_2O_3$) с чистотой 98,9–99,9% и размером частиц 200 нм; полиамид 12 в виде порошка, размер частиц 30–50 мкм; парафин в виде гранул; стеариновая кислота в виде гранул и водная паста оксида графена с концентрацией 50 мг/мл.

Для исследования влияния оксида графена на реологические свойства было выбрано содержание графена 0.25 и 0.50 об.%. Добавление большего количества оксида графена может в дальнейшем ограничивать подвижность полимерных цепей, что негативно сказывается на вязкоупругих свойствах композиции. Кроме того, высокое содержание ОГ увеличивает вероятность агломерации листов ОГ из-за сил Ван-дер Ваальса, что в свою очередь негативно сказывается на равномерности его распределения в объеме материала и как следствие на снижении механических свойств этого материала [10].

Порошковые композиции Al_2O_3 +ОГ с различным содержанием оксида графена получали методом мокрого помола с последующей лиофильной сушкой. Леофильная сушка изготовленных суспензий использовалась для равномерного распределения оксида графена и оксида алюминия в порошковой композиции и предотвращения образования крупных агломератов. Суспензию оксида графена добавляли к порошку оксида алюминия и перемешивали на шаровой мельнице в течение 24 часов при скорости вращения 260 об/мин. В качестве размольных шаров использовались шарики из Al_2O_3 диаметром 3 мм. Помолотые композиции просушивались в лиофильной установке в течение 48 часов при температуре -51°C и значении вакуума 0,08 мБар.

Высушенные порошковые композиции Al_2O_3 +0об.%ОГ, Al_2O_3 +0.25об.%ОГ и Al_2O_3 +0.50об.%ОГ перемешивали с парафином (П), стеариновой кислотой (СК) и полиамидом 12 (ПА12) в течение 16 часов в органическом растворителе. Содержание всех компонентов в керамополимерных смесях было следующим: 74 масс.%(Al_2O_3 +ОГ)+26масс.%(ПА12+П+СК), отличались композиции только количеством оксида графена. Полученные композиции с содержанием графена 0, 0.25 и 0.50 об.%. были обозначены № 1; 2 и 3 соответственно.

Измерения реологических свойств керамополимерных смесей проводили на ротационном реометре RS 600 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) с использованием геометрии рабочего узла плоскость-плоскость (диаметр 20 мм, зазор 0.5 мм) с рифленой поверхностью во избежание проскальзывания материала о поверхность измерительного узла. Измерения проводили при температуре 220 °C в следующих режимах: амплитудная

зависимость динамического модуля упругости (частота деформации равна 1 Гц, амплитуду деформации варьировали от 0.01 до 10%); частотная зависимость компонент динамического модуля при амплитуде деформации равной 0.02%, частоту деформации варьировали от 0.1 до 100 Гц; зависимость вязкости от напряжения сдвига (в режиме ступенчатого увеличения скорости сдвига от 0.01 до 15 с⁻¹ с выдержкой на каждой ступени в течение не менее 30 с)..

Результаты и обсуждения

На стадии загрузки образцов в рабочий зазор реометра было замечено влияние добавки ОГ: так, композиция 1, в которой оксид графена отсутствует, представлял собой хрупкий и рассыпчатый материал, в то время как композиции, содержащие оксид графена быстро становились визуально однородной массой.

На рисунке 1 (а-г) представлены результаты реологических исследований. На рисунке 1 (а, б) представлены зависимости компонент динамического модуля от амплитуды деформации для определения линейной области вязкоупругости. Для всех образцов область, в которой модуль упругости не зависит от амплитуды деформации, является узкой полосой и лежит в диапазоне от 0.01 до $\approx 0.1\%$. Для проведения дальнейших измерений в режиме осцилляции была выбрана амплитуда деформации, равная 0.02% (обозначена вертикальной пунктирной линией на графике рис.1 (а,б)). Также из представленных графиков (рис.1 а, б) видно, что наиболее высокими вязкоупругими характеристиками обладает композиция 1, не имеющая в своем составе оксид графена. Увеличение его содержания приводит к росту вязкоупругих характеристик, но они не достигают характеристик образца без ОГ даже при наибольшем его содержании 0.50 об.%.

На рисунке 1 (в, г) представлены зависимости компонент динамического модуля от частоты деформации при выбранной амплитуде деформации. Для всех смесей наблюдается твердообразное поведение, когда модуль упругости превышает модуль потерь ($G' > G''$) во всем диапазоне частот деформации и слабо зависит от изменения частоты. Все кривые модуля потерь имеют излом при частоте порядка 40 с⁻¹.

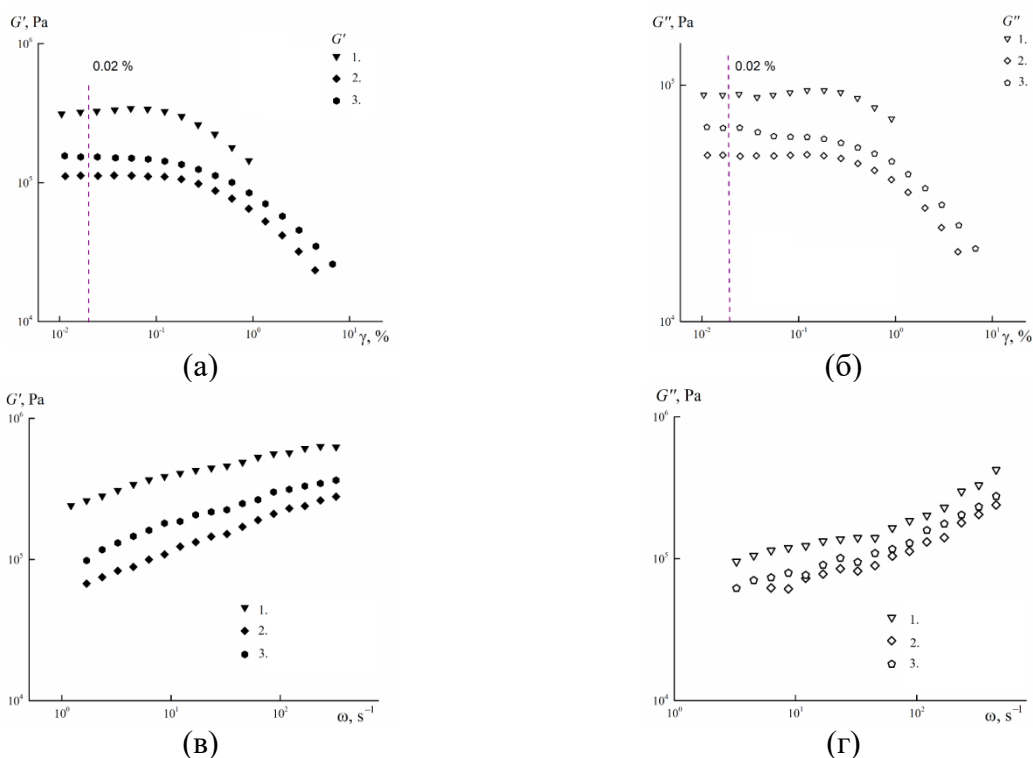


Рисунок 1. Амплитудная зависимость компонент динамического модуля от деформации для всех композиций при 220 °C (а,б). Зависимость модулей упругости G' (в) и потерь G'' (г) от частоты при 220 °C.

Приведенные кривые отображают тенденцию, что добавление оксида графена в смеси приводит к снижению модуля упругости G' и модуля потерь G'' по сравнению со композицией 1 без ОГ. Также по графикам (рис. 1 (в-г)) видно, что добавление оксида графена оказывает большее влияние на упругие характеристики керамополимерных смесей, так добавление 0.25об.% ОГ приводит к резкому понижению модуля упругости G' смеси 2 по сравнению со смесью 1. Однако, дальнейшее повышение содержания оксида графена до 0.50% приводит к повышению вязких и вязкоупругих свойств смеси 3, но при этом значение модулей для всех концентраций ОГ остается ниже, чем для композиции 1 без ОГ. О снижении модулей G' и G'' при низких концентрациях восстановленного оксида графена в сверхвысокомолекулярном полиэтилене (UHMW) говорили исследователи в [11], похожие результаты были получены в работе [12] при добавлении 0.10 масс.% графеновых нанопластинок в полиамид 6.

На рисунке 2 приведены зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига при 220 °С. Все образцы являются не текучими и хрупко разрушаются при достижении напряжения сдвига, превышающего прочность структуры образцов. Величина предела прочности тем выше, чем выше содержание оксида графена.

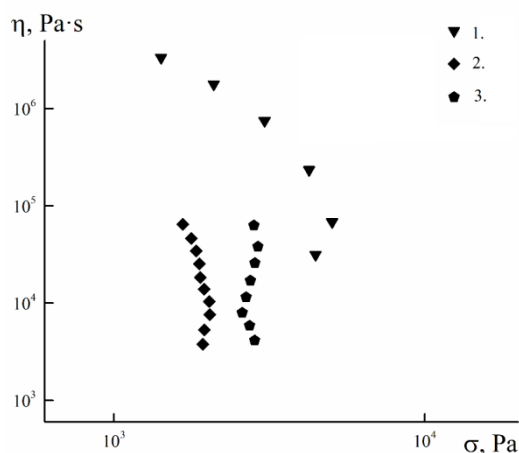


Рисунок 2. Зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига при 220 °С.

Образец 1 без оксида графена не демонстрирует явного предела текучести вследствие скольжения и потери сплошности при достижении напряжения сдвига 5 МПа. Для образца 2 с 0.25об. % величина предела прочности составляет ≈ 2 кПа, для 3 с 0.50 об. %- ≈ 3 кПа.

Реологические испытания показали положительный результат добавления оксида графена для каждой из выбранных концентраций 0.25; 0.50%, в качестве добавки, снижающей вязкие и вязкоупругие свойства керамополимерной смеси в сравнении со смесью 1 без ОГ. Интересно отметить, что наибольшего падение вязких и вязкоупругих свойств удастся достичь при введении 0.25об. % ОГ. Увеличение содержания оксида графена до 0,50 об. % приводит к увеличению вязкоупругих характеристик образцов и возрастанию величины предела прочности. Полученные результаты можно объяснить тем, что для высоконаполненных керамикой смесей мы имеем дело с так называемыми «плотными» суспензиями, в которых сопротивление относительно перемещению частиц определяется межмолекулярными микроскопическими силами, а также механикой сухого трения в зависимости от шероховатости поверхности контактирующих частиц [13, 14]. Хорошо известно, что оксид графена положительно влияет на трибологические свойства материалов, а именно значительно снижает их коэффициент трения [15, 16]. Вероятнее всего добавление небольшого количества хорошо диспергированного оксида графена в композицию позволяет уменьшить трение между частицами керамики, и тем самым повысить текучесть композиции, однако повышение содержание ОГ начинает подавлять подвижность

полимерной цепи [12], что в свою очередь начинает негативно сказываться на реологических свойствах наполненной композиции, но при этом свойства таких композиций остаются лучше, чем для композиции без ОГ.

Заключение

Добавление концентраций 0.25% и 0.50 об.% оксида графена в наполненный частицами оксида алюминия полимер показало снижение вязких и вязкоупругих характеристик данного материала. Было отмечено, что наименьшие значения содержания оксида графена повлекло за собой наибольшее падение вязких и вязкоупругих свойств.

Достигнутые положительные результаты могут способствовать созданию филаментов с увеличенным содержанием керамики, улучшению получаемой формы и размеров при 3D-печати керамополимерных заготовок, что в свою очередь позволит получать более плотные и прочные керамические изделия. Положительные результаты работы также возможно будет применять для улучшения реологических свойств керамополимерных композиций в технологиях литья керамики под давлением. Дальнейшие исследования будут направлены на поиски оптимальной концентрации оксида графена для высоконаполненной керамополимерной смеси и 3D-печать изделий из них.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания FSFS-2024-0024.

Список литературы

1. Bhandari S., Heim T., De Bona E., Sglavo V.M., Rheinheimer W., Biesuz M., Franchin G. Rapid processing of Al₂O₃ ceramics by fused filament fabrication and ultrafast high-temperature debinding and sintering // *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. V. 1017. 178812.
2. Wille T., Hopf A., Layher M., Bliedtner J., Kerber A., Bloß L. Investigations on the processing of ceramic materials using Fused Filament Fabrication // *Open Ceramics*. 2024. V. 19. 100649.
3. Qi S., Gao X., Su Y., Zhou Y., Dong X., Wang D. Effect of carbon nanotubes on mechanical properties of polyamide 12 parts by fused filament fabrication // *Polymer*. 2022. V. 247. 124784.
4. Ajjarapu K.P.K., Barui S., Sudan K., Khanjar S., Kate K. Ceramic fused filament fabrication (CF3) of alumina: Influence of powder particle morphology on processing and microstructure // *Open Ceramics*. 2024. V. 19. 100631.
5. Jo H.Y., Jung D.S., Lee S.-H., Kim D.S., Lee Y.K., Lim H.M. Characterization of Composites Prepared with Polyamide-Imide and Alumina Synthesized by Solvothermal Method // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2016. V. 8. P. 21–26.
6. Gnanasagaran C.L., Ramachandran K., Harikrishna Kumar V., Ramachandran V., Rangarajan M. Influence of infill patterns on mechanical properties of 3D printed Al₂O₃ ceramics via fused filament fabrication // *Ceramics International*. 2024. V. 50. I. 10. P. 17796-17806.
7. Trivedi D.N., Rachhh N.V. Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler- A review // *Polymer (Guildf)*. 2022. 240. 124486.
8. García-Tuñón E., Feilden E., Zheng H., D'Elia E., Leong A., Saiz E. Graphene Oxide: An All-in-One Processing Additive for 3D Printing // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. V. 9 (38). P. 32977-32989.
9. Angela Sánchez-Cepeda, Carolina Pazos M., Prieto-Abello Leonardo, Silva-Cote Ingrid, Correa-Araujo L.S., García María de Lourdes C., Vera-Graziano R. Functionalization of 3D printed poly(lactic acid)/graphene oxide/ β -tricalcium phosphate (PLA/GO/TCP), scaffolds for bone tissue regeneration application // *RSC Advances*. 2024. V. 14. I. 54. P. 39804-39819.
10. Lee K.P.M., Baum T., Shanks R., Daver, F. Graphene–polyamide-6 composite for additive manufacture of multifunctional electromagnetic interference shielding components // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 138. 49909.
11. Liu K., Ronca S., Andablo-Reyes E., Forte G., Rastogi S. Unique rheological response of ultrahigh molecular weight polyethylenes in the presence of reduced graphene oxide // *Macromolecules* 2015. V. 48. P. 131–139.
12. Lee K.P.M., Brandt M., Shanks R., Daver F. Rheology and 3D Printability of Percolated Graphene–Polyamide-6 Composites // *Polymers*. 2020. V. 12. 2014.
13. Del Gado E., Morris J.F. Preface: Physics of dense suspensions // *J. Rheol.* 2020. V. 64. P. 223–225.
14. Malkin A.Y., Kulichikhin V.G., Khashirova S.Y., Simonov-Emelyanov I.D., Mityukov A.V. Rheology of Highly Filled Polymer Compositions—Limits of Filling, Structure, and Transport Phenomena // *Polymers*. 2024. V. 16. 442.
15. Sun J., Du S. Application of graphene derivatives and their nanocomposites in tribology and lubrication: a review // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 40642–40661.
16. Rosenkranz A., Liu Y., Yang L., Chen L. 2D nano-materials beyond graphene: from synthesis to tribological studies // *Appl. Nanosci.* 2020. V. 10. P. 3353–3388.

РАЗРАБОТКИ НИЦ КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ – ВИАМ В ОБЛАСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ БЕЗАВТОКЛАВНЫМ ФОРМОВАНИЕМ

Донецкий К.И.¹, Караваев Р.Ю., Быстрикова Д.В., Грачева А.Д., Городилова Н.А.

«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

¹e-mail: doneckijki@viam.ru

Ключевые слова: углепластик, вакуумное формование, препреги, семипреги, пористость, прочность.

Требования, предъявляемые к технологическим и эксплуатационным характеристикам материалов, используемых в технике авиационного назначения, заставляют искать новые подходы к созданию технологий изготовления полимерных композиционных материалов (ПКМ). В сфере изготовления изделий из композиционных материалов широко используются безавтоклавные технологии [1, 2] и автоклавное формование, применяются различные текстильные наполнители [3] и связующие различных классов. Каждая технология имеет свои преимущества и недостатки. Считается, что автоклавное формование позволяет получать наиболее качественные изделия, отличающиеся высоким коэффициентом наполнения армирующим материалом и низким показателем пористости. Тем не менее, данная технология имеет значительный недостаток – высокую стоимость изготовления ввиду использования автоклавов, в которых под большим избыточным давлением совместно с нагревом происходит схлопывание пор и отверждение связующего.

Очевидным решением проблемы высокой стоимости автоклавного формования является использование обычных термических печей в сочетании с вакуумной установкой для дегазации паровоздушной смеси из препрега или семипрега (частично пропитанного волокнистого наполнителя). Такой способ открывает широкие возможности для более доступного безавтоклавного производства ПКМ, обладающими близкими механическими характеристиками, как и материалы, изготовленные традиционным автоклавным способом (рис.1).

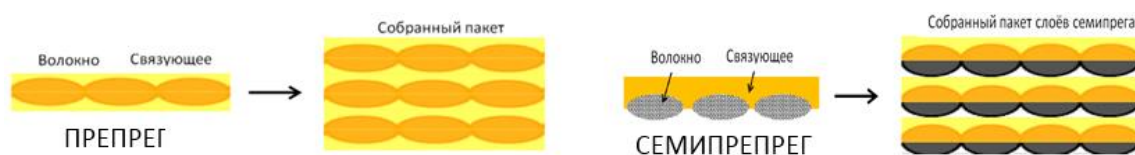


Рисунок 1. Схематическое изображение препрега и семипрега.

В ВИАМ разработаны состав и технология изготовления как эпоксидного расплавного связующего, так и технология изготовления семипрега марки ВКУ-69/ВтКУ-2.200 для получения углепластиков методом вакуумного формования (рис.2). Проведена серия экспериментов по выбору оптимальной схемы сборки вакуумного пакета для формования [4]. Оказалось, что схема вакуумирования с герметизацией по трём торцам сборки и отвода воздуха с четвёртого, открытого торца через прослойку межслойного дренажа является оптимальной для обеспечения наименьшего времени вакуумирования и получения низкопористого пластика.

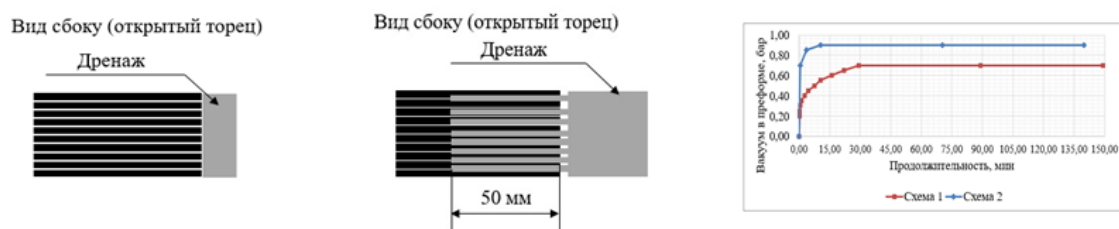


Рисунок 2. Схемы вакуумирования технологических пакетов и график зависимости изменения глубины вакуума в преформе от времени.

Применение разработанных семипрегов углепластиков обеспечивает технологичность сборки вакуумного пакета и изготовление элементов корпусных панелей изделий вакуумным формованием ориентировочно на 20% дешевле относительно энергозатратного и дорогостоящего автоклавного формования [5].

Также проведена и разработка препрега для вакуумного формования на основе углеродной ленты для изготовления изделий намоткой с последующим отверждением в вакуумном пакете (рис.3). Углепластик на её основе разрабатывался для изготовления изделий, эксплуатирующийся под воздействием избыточного гидростатического давления [3].

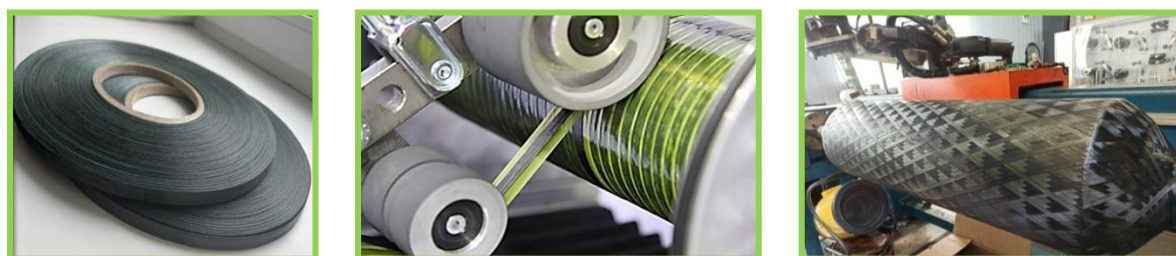


Рисунок 3. Препрег для вакуумного формования на основе углеродной ленты для изготовления изделий намоткой.

Результаты проведённых испытаний полученного материала показали, что углепластик обеспечивает изготовление полностью герметичного материала, герметичность узла стыковки элементов конструкции и высокий запас плавучести и несущей способности изделий из него.

Для получения качественного углепластика методом вакуумного формования со свойствами, приближенными к свойствам аналогичного автоклавного материала, разработан процесс вакуумного формования препрега марки ВКУ-39/ВТкУ 2.200 на основе равнопрочной углеродной ткани. Получен упрощённый технологический процесс послойной выкладки заготовок препрега без предварительных подформовок, который обеспечил получение материала с необходимыми свойствами.

Важным и принципиальным критерием качества является объёмная доля пор материала, определяемая в этой работе как методом рентгеновской компьютерной томографии, металлографией и травлением (табл.1).

Таблица 1. Определение объёмная доля пористости материала различными способами.

Метод определения объёмной доли пористости ПКМ	Значение
Количественный металлографический анализ, %	0,4
Травление, %	0,6
Рентгенографический контроль, %	0,35

Как видно из приведённой таблицы, независимо от способа определения пористости её величина не превышает 0,6%, что является очень низким значением для изготовления ПКМ безавтоклавным формованием и гарантирующим получение высокопрочных

материалов. Проведённое сопоставление физико-механических свойств одинаковых углепластиков, но полученных с использованием препрегов автоклавным и безавтоклавным формованием показало их практически полную идентичность (табл. 2).

Таблица 2. Сопоставление свойств углепластика на основе препрега из равнопрочной углеродной ткани, изготовленного вакуумным и автоклавным формованием с использованием связующего марки ВСЭ-1212.

Свойства	Способ изготовления	
	Вакуумное формование	Автоклавное формование
Прочность при растяжении, МПа	910	920
Модуль упругости при растяжении, ГПа	62	67
Прочность при сжатии, МПа	790	800
Модуль упругости при сжатии, ГПа	60	59
Прочность при изгибе, МПа	970	950
Модуль упругости при изгибе, ГПа	57	59
Межслоевой сдвиг, МПа	77	83
Плотность, кг/м ³	1570	1580
Температура стеклования, °С	174	174
Температура стеклования после тепловлажностного старения, °С	154	151
Рабочая температура, °С	120	120

Таким образом показано, что применение технологии вакуумного формования как семипрегов, так и препрегов, позволяет получать высококачественные углепластики с высокими физико-механическими свойствами, сопоставимыми со свойствами материалов, изготавливаемых в автоклаве.

Важным является соответствие свойств углепластика, выполненного уже в изделии свойства разрабатываемого материала и исследованного в виде лабораторных образцов. Были изготовлены конструктивно-подобные образцы (КПО) обшивки панели корпусной конструкции с использованием семипрегов марок ВКУ-69 и ВКУ-69/ВТКУ-2.200 и исследованы их свойства (табл.3) [4].

Таблица 3. Сопоставление свойств КПО из углепластиков на основе семипрегов.

Наименование показателя	КПО на основе семипрега марки вку-69	КПО на основе семипрега марки вку-69/втку-2.200
Плотность, кг/м ³	не более 1542	не более 1569
Объёмная доля пор, %	не более 0,38	не более 0,62

Выводы

Использование углепластика, изготавливаемого безавтоклавным формованием препрегов является эффективным способом изготовления как материалов, так и элементов конструкций на его основе. Развитие и применение данных решений в высокотехнологичных отраслях российской промышленности позволит придать дополнительный импульс в изготовлении новых образцов техники различного применения. Показано, что свойства углепластиков, изготовленных вакуумным и автоклавным формованием по своим значениям приблизительно находятся на одном уровне, что доказывает возможность использования вакуумного формования при изготовлении высококачественных изделий сложной формы, что позволит в ряде случаев исключить применение дорогостоящего и энергоёмкого автоклавного формования.

Список литературы

1. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). Часть 1. Донецкий К.И., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). С. 58-67
2. Методы инфузии для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор). часть 2. Хрульков А.В., Донецкий К.И., Усачева М.Н., Горянский А.Н. Труды ВИАМ. 2022. № 7 (113). С. 50-62
3. Свойства угле- и стеклопластиков на основе плетёных преформ. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Раскутин А.Е., Панина Н.Н. Авиационные материалы и технологии. 2016. № 4 (45). С. 54-59
4. Теоретико-экспериментальное исследование вакуумного формования семипрегов на основе углеродных наполнителей (ленты и ткани) и расплавленного эпоксидного связующего. Пузырецкий Е.А., Донецкий К.И., Шабалин Л.П., Караваев Р.Ю., Савинов Д.В. Авиационные материалы и технологии. 2024. № 2 (75). С. 109-121.
5. Технология изготовления корпусов подводных аппаратов из нового углепластика Власова А.С., Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Новикова Н.С., Щукина Е.В., Юдович В.М. В сборнике: Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения. Сборник докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции. Москва, 2024. С. 23-35
6. Безавтоклавное формование препрегов. Донецкий К.И., Тимошков П.Н., Сафронов А.М., и др. Конструкции из композиционных материалов. 2022. № 1. С. 29-34.

ЛЮМИНОФОР НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ ИЗ ФОСФОГИПСА, ЛЕГИРОВАННЫЙ ИОНАМИ МАРГАНЦА

Меденников О.А., Хлиян З.Д., Раджабов А.М., Шабельская Н.П.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова

Аннотация. В работе изучена возможность получения из фосфогипса в процессе термической обработки в присутствии восстановителя люминесцентных материалов на основе сульфида кальция, легированных марганцем. Показано, что синтезированные материалы обладают желто-оранжевым свечением при облучении ультрафиолетовым светом. Наличие операции промежуточного измельчения шихты положительно сказывается на повышении качества продукции – в этом случае образцы получаются с более выраженной люминесцентной способностью.

Ключевые слова: люминофоры, легирование ионами марганца, фосфогипс, сульфидные люминофоры.

Введение

Современные люминесцентные материалы находят широкое применение в обществе. Выбор идеальной решетки-матрицы, или хозяина, очень важен для получения люминофоров, активируемых дополнительными элементами. Подходящие решетки хозяина должны иметь низкую энергию фононов решетки и высокие переходы излучения. Материалы-хозяева также должны обладать высокой эффективностью излучения и контролируемым профилем излучения с высокой химической стабильностью. Люминесцентные свойства ионов-активаторов в значительной степени зависят от окружающих их ионов. Взаимодействия решетки хозяина и ионов активатора, такие как ковалентность, кристаллическое поле и неоднородное уширение, влияют на поглощающие и эмиссионные свойства люминофоров. Из-за увеличения ковалентности взаимодействие между электронами уменьшается, следовательно, электронные переходы смещаются к более низкой энергии с увеличением ковалентности. Электрическое поле вокруг люминесцентного центра, обусловленное окружением, называется кристаллическим полем. Оптические возбуждения ионов, входящих в состав хозяина, происходят в квазиатомных состояниях, образующихся за счет устранения вырождения свободных ионов из-за возмущений, создаваемых несимметричным кристаллическим полем. Кристаллографическая среда вокруг катиона-хозяина (замещенного легирующим катионом) определяет симметрию этого электростатического взаимодействия. Величина кристаллического поля зависит от ближайшего соседнего расстояния катиона и ковалентного характера связи. Оптические свойства ионов активатора в объеме и на поверхности незначительно различаются, что приводит к расширению спектров. Неоднородное уширение может быть обусловлено возникновением дефектов решетки, неэквивалентных участков решетки для оптических центров, возмущениями из-за компенсации заряда и структурным беспорядком. Интенсивность люминесценции люминофоров увеличивается с повышением кристалличности решетки хозяина за счет уменьшения эффектов безызлучательной рекомбинации, поверхностных дефектов и дефектов внутри кристалла.

На сегодняшний день синтезировано, разработано и модифицировано множество новых и перспективных люминофоров. В качестве решетки-хозяина могут выступать: оксиды (Y_2BaZnO_5 : Yb^{3+} , Tm^{3+} [1], Y_2O_3 : Eu^{3+} , Tb^{3+} [2], ZnO : Eu^{3+} [3], SnO_2 : Eu^{3+} [4]), алюминаты ($\text{SrMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$: Eu^{2+} [5], BaAl_2O_4 : Eu^{2+} , RE^{3+} (Y, Pr) [6], $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{2+} , RE^{3+} (Nd, Dy) [7], SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , RE^{3+} (Dy, Pr, Y) [8], SrAl_4O_7 : Eu^{2+} , RE^{3+} (Nd, Dy) [9], MAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} (M = Ca/Ca + Ba/Ca + Mg) [10]), силикаты ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{3+} , Tb^{3+} [11], La_2SiO_5 : Eu^{3+} ,

Tb³⁺ [12], M₃La₂Si₃O₁₂: Eu³⁺ (M²⁺ = Mg, Ca, Sr, Ba) [13], M₂Si₃O₈: Eu³⁺ (M²⁺ = Mg, Ca, Sr) [14], SrMgSi₂O₆:Eu²⁺, Nd³⁺ [15], SrMgSi₂O₇:Eu²⁺, Nd³⁺ [15], Ba₉Y₂Si₆O₂₄:Eu²⁺, Mn²⁺ [16]), фосфаты (NaCaPO₄:Eu²⁺ [17], KCaPO₄:Eu²⁺ [18]), сульфиды (CaS: Eu²⁺ [19], SrS: Eu²⁺ [19], ZnS: RE³⁺ (RE = Tb, Sm, Ho) [20]) и другие.

Сульфид кальция является широко известной матрицей для получения промышленно значимых люминофоров.

Основной целью исследования было изучение возможности восстановительной обработки фосфогипса с получением сульфидных люминофоров, легированных марганцем.

Материалы и методики исследования

В исследовании был использован фосфогипс для сельского хозяйства. В качестве восстановителя использовали древесный уголь, сахар, картофельный крахмал. Легирование соединениями марганца проводили с использованием спиртового раствора соли-хлорида марганца (II). Образцы фосфогипса смешивали с раствором соли, помещали в сушильный шкаф, где производили их сушку при температуре 60 °С до пыления. После этого часть составов измельчали в ступке. Фосфогипс с введенным марганцем и восстановитель помещали в алундовых тиглях в рабочее пространство муфельной печи, проводили термообработку по следующему режиму: нагрев со скоростью 13 град/мин до 900 °С, выдержка при 900 °С в течение 1 часа. Далее образцы охлаждали вместе с печью и визуально оценивали относительную величину светимости.

Результаты и обсуждение

Технологические условия и результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия приготовления и светимость образцов в зависимости от количества соединений марганца.

Образец	Масса соединений марганца в расчете на Mn ²⁺ , мг	Операция промежуточного измельчения	Наличие непрореагировавшего углерода	Светимость, отн. ед
Mn01	3	+	-	0,4
Mn02	3	-	+	0,35
Mn03	136	+	-	0,25
Mn04	136	-	+	0,2
Mn05	80	+	-	0,25

Термообработанный в присутствии указанных восстановителей фосфогипс с введением легирующей добавки соли марганца (II) при действии ультрафиолетового света излучает в желто-оранжевом диапазоне со средней интенсивностью свечения (рис. 1). Это может быть связано с механизмом гашения центров светимости с увеличением количества введенной легирующей добавки. Это предположение подтверждается также снижением относительной светимости образцов с увеличением количества введенного Mn²⁺.

Следует отметить, что существенным технологическим фактором является наличие операции промежуточного измельчения шихты – в этом случае образцы получают с более выраженной люминесцентной способностью.

Разработанные технологические приемы открывают широкие возможности получения востребованных неорганических продуктов при переработке отхода химической промышленности.

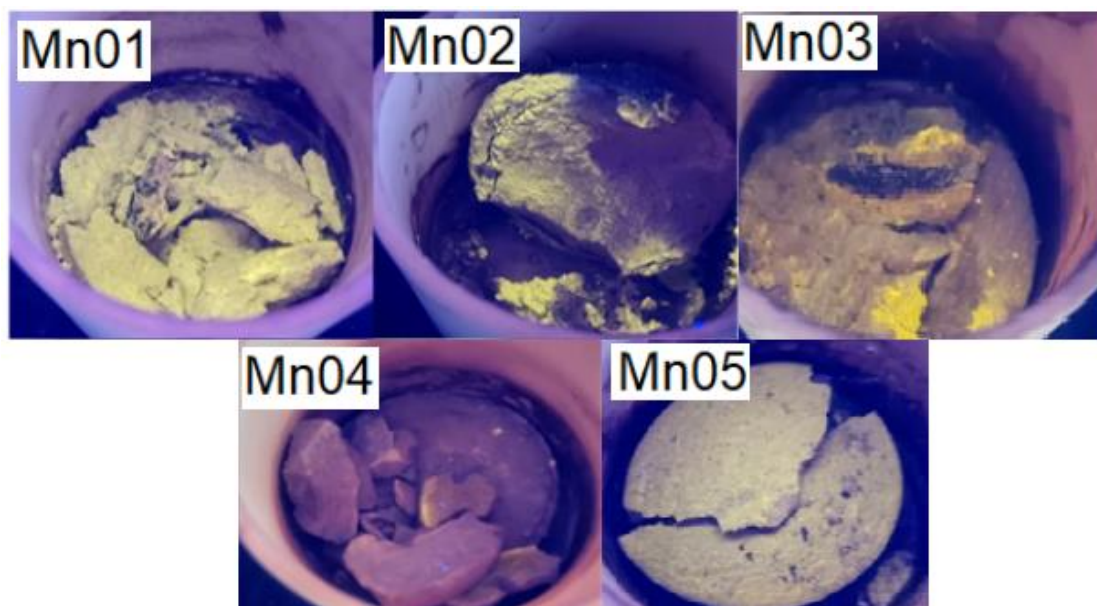


Рисунок. 1. Светимость образцов в зависимости от количества введенных соединений марганца

Выводы

В результате проведенного исследования установлена возможность синтеза сульфидных люминофоров, легированных марганцем, при термической обработке отхода химической промышленности – фосфогипса. Полученные материалы обладают желто-оранжевым свечением при облучении ультрафиолетовым светом. Наличие операции промежуточного измельчения шихты положительно сказывается на повышении качества продукции – в этом случае образцы получают с более выраженной люминесцентной способностью.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания, проект FENN-2024-0006 «Разработка технологии неорганических ультрафиолетовых красителей».

Благодарность

Автор выражает благодарность сотруднику центра коллективного пользования ЮРГПУ (НПИ) к.т.н. Яценко А.Н. за помощь в проведении рентгенофазового анализа образцов.

Список литературы

1. Etchart K., Hernandez I., Huignard A., Bérard M., Laroche M., Gillin W.P., Curry R.J., Cheetham A.K. Oxide phosphors for light upconversion; Yb³⁺ and Tm³⁺ co-doped Y₂BaZnO₅ // J. Appl. Phys., 2011, P. 109.
2. Som S., Sharma S.K. Eu³⁺/Tb³⁺-codoped Y₂O₃ nanophosphors: rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization // J. Phys. D Appl. Phys., 2012, P. 45.
3. Wu N., Luo Q., Qiao X., Ma C.Q.I. The preparation of a Eu³⁺-doped ZnO bi-functional layer and its application in organic photovoltaics // Mater. Res. Express, 2015, [10.1088/2053-1591/2/12/125901](https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/12/125901).
4. Kiisk V., Kangur T., Paalo M., Tätte T., Lange S., Pikker S., Sildos I. Structural and luminescence characteristics of SnO₂:Eu and SnO₂:Eu,Sb nanophosphors upon annealing at high temperatures // Mater. Chem. Phys., 2011, [10.1016/j. matchem phys.2011.06.042](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.06.042).
5. Singh S., Tanwar V., Simantilleke A.P., Kumar H., Singh D. Synthesis and photoluminescence behavior of SrMg₂Al₁₆O₂₇:Eu²⁺ nanocrystalline phosphor // Optik, 2021, [10.1016/j.ijleo.2020.165873](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165873).
6. Singh D., Tanwar V., Simantilleke A.P., Mari B., Kadyan P.S., Singh I. Rapid synthesis and enhancement in down conversion emission properties of BaAl₂O₄:Eu²⁺, RE³⁺ (RE³⁺=Y, Pr) nanophosphors // J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2016, [10.1007/s10854-015-4020-1](https://doi.org/10.1007/s10854-015-4020-1).
7. Kadyan S., Singh S., Simantilleke A.P., Singh D. Synthesis and optical studies of nanocrystalline Eu²⁺-doped and RE³⁺(Nd³⁺, Dy³⁺)-codoped Ba₄Al₁₄O₂₅ materials for UV-LEDs // Optik, 2020, [10.1016/j.ijleo.2020.164671](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164671).

8. Singh S., Tanwar V., Simantilleke A.P., Singh D. Structural and photoluminescent investigations of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ improved nanophosphors for solar cells // Nano-Structures and Nano-Objects. 2020. V. 21 P. 100427.
9. Singh D., Tanwar V., Simantilleke A.P., Bhagwan S., Mari B., Kadyan P.S., Singh K.C., Singh I. Synthesis and enhanced luminescent characterization of $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{RE}^{3+}$ (RE = Nd, Dy) nanophosphors for light emitting applications // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2016, [10.1007/s10854-016-4428-2](#).
10. Singh D., Tanwar V., Simantilleke A.P., Mari B., Kadyan P.S., Singh I. Rapid synthesis and photoluminescent characterization of $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (M = Ca/Ca + Ba/Ca + Mg) blue nanophosphors for white lighting display applications // Adv. Mater. Lett. 2016, [10.5185/amlett.2016.6103](#).
11. Singh S., Tanwar V., Simantilleke A.P., Kumar H., Singh D. Structural and spectroscopic properties of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{RE}^{3+}$ (Eu^{3+} and Tb^{3+}) nanophosphors under UV-illumination // Optik. 2020. V. 221. P. 165364.
12. Singh S., Simantilleke A.P., Singh D. Synthesis, structural and photoluminescence behaviour of novel $\text{La}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ nanomaterials for UV-LEDs// Optik. 2020, [10.1016/j.ijleo.2020.165324](#).
13. Sheoran S., Singh S., Tanwar V., Mann A., Singh V., Mari B., Singh D. Synthesis and optoelectronic characterization of silicate lattice-Based $\text{M}_3\text{La}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (M = Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) nanophosphors for display applications // Trans. Indian Ceram. Soc. 2020. V. 79. P. 35-42.
14. Sheoran S., Singh K., Tanwar V., Singh S., Samantilleke A., Singh D. Synthesis and spectroscopic investigations of trivalent europium-doped $\text{Z}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (Z = Mg, Ca and Sr) nanophosphors for display applications // Rare Met. 2020, [10.1007/s12598-020-01391-8](#).
15. Jia D., Jia W., Jia Y. Long persistent alkali-earth silicate phosphors doped with Eu^{2+} , Nd^{3+} // J. Appl. Phys. 2007, [10.1063/1.2409767](#).
16. Kim Y., Park S. Eu^{2+} , Mn^{2+} co-doped $\text{Ba}_9\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ phosphors based on near-UV-excitable LED lights // Mater. Res. Bull. 2014, [10.1016/j.materresbull.2013.09.035](#).
17. Qin C., Huang Y., Shi L., Chen G., Qiao X., Seo H.J. Thermal stability of luminescence of $\text{NaCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white-light-emitting diodes // J. Phys. D Appl. Phys. 2009. P. 42.
18. Yim D.K., Cho I.S., Lee C.W., Noh J.H., Roh H.S., Hong K.S. Preparation and photoluminescence properties of $\gamma\text{-KCaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for near UV-based white LEDs // Opt. Mater. 2011. V. 33. P. 1036-1040.
19. Suresh K., Murthy K.V.R., Atchyutha Rao C., Poornachandra Rao N.V. Rare earth doped alkali earth sulfide phosphors for white-light LEDs // ISRN Condens. Matter Phys. 2011, [10.5402/2011/392917](#).
20. You A., Be M.A.Y., In I. Bright Green Electroluminescence in Thin- Film $\text{ZnS}:\text{TbF}_3$. 2008. V. 508. P. 1-5.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С БОЛЬШОЙ ДОЛЕЙ КЕРАМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Корепина Д.П.¹, Логинова И.С.², Солонин А.Н.³

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
Москва

¹магистр, e-mail: korepina.dp@misis.ru

²кандидат технических наук, доцент кафедры «Металловедение цветных металлов», e-mail: loginova@misis.ru

³кандидат технических наук, заведующий кафедры «Металловедение цветных металлов», e-mail: solonin.an@misis.ru

Аннотация. Проанализирован алюминиевый композиционный материал с добавлением частиц SiC, TiC и TiB₂, полученный методом селективного лазерного плавления. Установлено, что в структуре материала формируются упрочняющие фазы в результате in-situ реакции между компонентами с образованием новых карбидных частиц, в том числе МАХ-фаз. В зависимости от режима лазерного плавления объемная доля фаз, образованных по in-situ реакции, меняется, что оказывает влияние на уровень микротвердости материала.

Ключевые слова: алюминиевый композиционный материал, лазерное плавление, in-situ реакции, МАХ-фазы, микроструктура, микротвердость

Алюминиевые композиционные материалы (КМ) на протяжении длительного времени успешно применяются в таких сферах, как автомобилестроение, электроника и аэрокосмическая отрасль. Их востребованность обусловлена высокими показателями удельной прочности и модуля упругости. Уникальность этих материалов заключается в возможности целенаправленного изменения их структуры и механических характеристик путем варьирования состава и типа вводимых керамических частиц. В качестве эффективных упрочняющих добавок широко применяются порошки различных керамических материалов, включая SiC, TiC, TiB₂.

Композиционные материалы на основе алюминия с добавками керамических частиц, полученные методами аддитивных технологий, обладают высокой удельной прочностью, износостойкостью, а также стойкостью к коррозии, что делает их перспективными для использования в области авиа- и ракетостроения [1,2]. Получение армирующих фаз методом in-situ, в отличие от классических методов порошковой металлургии, позволяет повысить прочностные характеристики конечного материала за счет дисперсности выделяющихся керамических фаз.

Целью данной работы является исследование микроструктуры и прочностных характеристик алюминиевого композиционного материала с добавлением керамических частиц, полученного методом селективного лазерного плавления. Основными задачами данного исследования являются получение композиционных гранул материала; отработка режима селективного лазерного плавления; определение зависимости фазового состава от режима плавления лазера; определение фазового состава и прочностных характеристик.

Для получения композиционных гранул был подготовлен состав на основе алюминиевого порошка (Таблица 1) с добавлением различных видов керамических частиц таких как TiC, SiC и TiB₂ (Таблица 2). Обработка порошковых заготовок производилась в планетарной мельнице «Активатор 2S» в течение 120 минут. Образцы в виде кубов печатались на 3D-принтере Addsol D50 при 75 различных режимах лазера. Для проверки микротвердости треков применялся микро-Виккерс 402MVD (Wolpert Wilson Instruments, Aachen, Germany). Анализ микроструктуры, полученного КМ производился на микроскопе VEGA 3LMH с использованием энерго-дисперсионного детектора X-Max 80.

Таблица 1 - Хим. состав порошка сплава алюминия, масс. %.

Хим. элементы	Al	Si	Mg	Cu	Ni	Mn	Fe	Zr	Cr	Ti	V
Масс. %	Ост.	9.2-9.8	0.8-1.2	2.2-2.8	1.9-2.1	1.0-1.1	1.2-1.5	0.2-0.6	0.2-0.3	До 0.1	До 0.1

Таблица 2 - Массовое содержание порошков в КМ.

Состав	Массовое содержание компонентов, %			
	Алюминиевый сплав	SiC	TiC	TiB ₂
Al/TiC/SiC/TiB ₂	72.5	9.1	10.5	7.9

Керамические частицы TiC, SiC и TiB₂ образуют тройную эвтектику, температура плавления которой намного меньше, чем температура плавления чистых компонентов. Предполагается, что сочетание этих керамик с алюминием позволит получить мелкодисперсную структуру, содержащую in-situ фазы, прочностные характеристики которой будут выше, чем у классических алюминиевых сплавов.

Длительная обработка в планетарной мельнице позволяет получить композиционные гранулы с равномерно распределёнными керамическими частицами в мягкой алюминиевой матрице. Такой метод обработки позволит улучшить взаимодействие компонентов друг с другом (Рисунок 1).

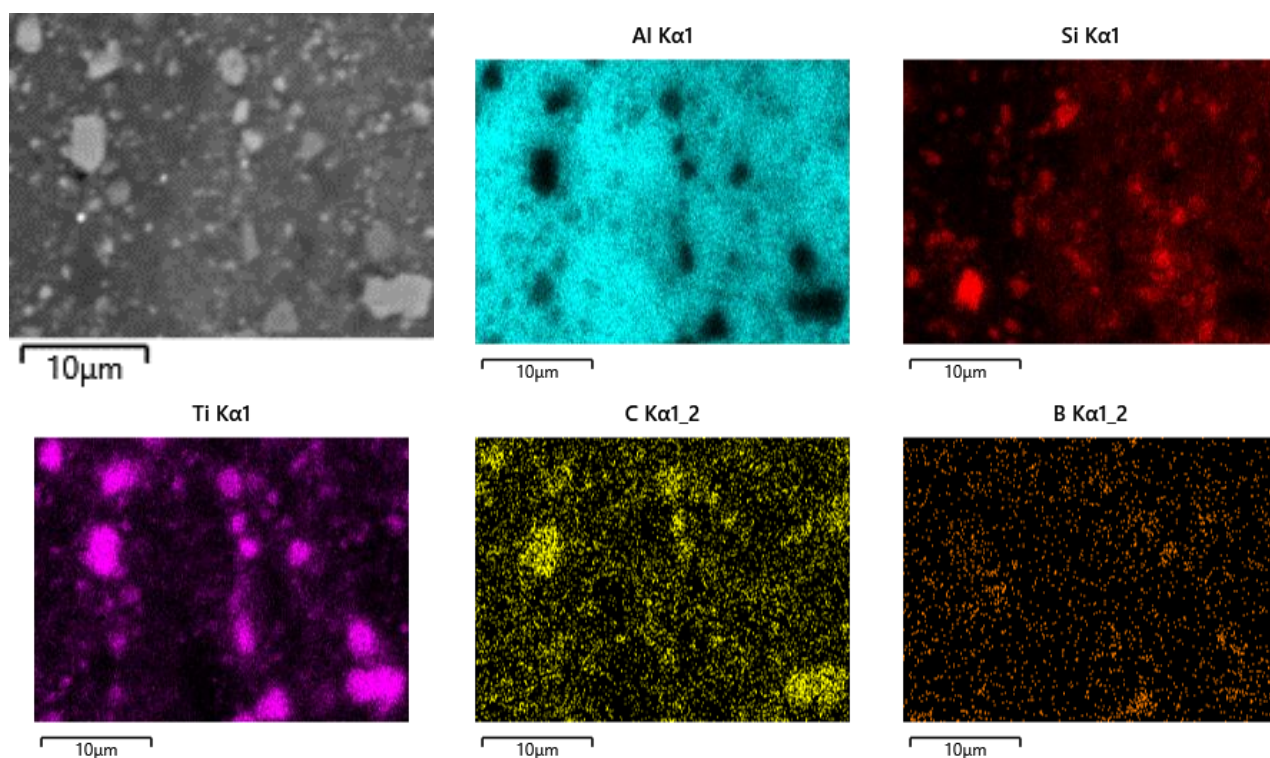
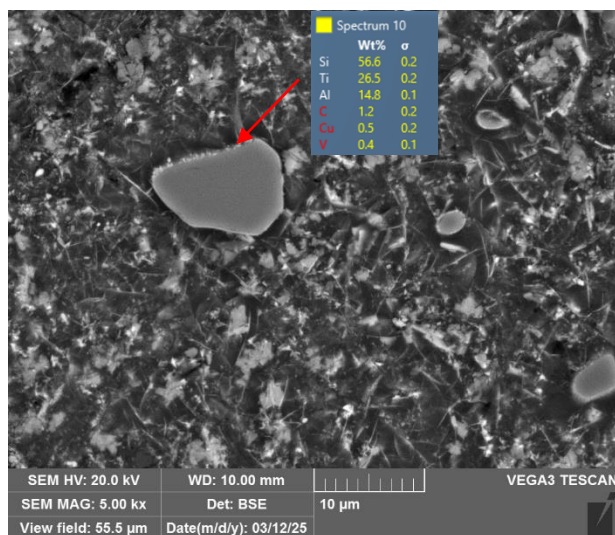
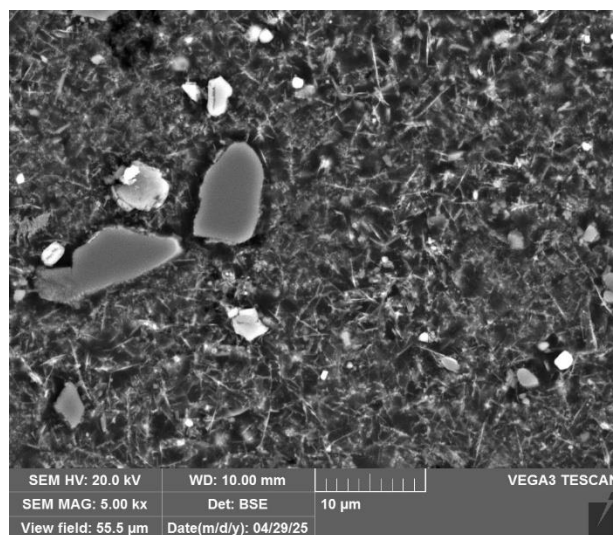


Рисунок 1. Структура композиционных гранул после 120 мин обработки в планетарной мельнице.

Проанализировав данные, было выявлено, что наилучшим параметром печати является 275 Вт, скорость прохода лазера 90 мм/с и хэтч 80 мкм. Такие параметры позволяют уменьшить скорость кристаллизации, за счет чего реакции между компонентами материала успевают проходить в большей мере, а следовательно количество in-situ фаз увеличивается. Двойной проход лазера с различным энерговкладом (100 %/50 %) также позволяет улучшить взаимодействие компонентов друг с другом и получить однородную структуру (Рисунок 2).



Один проход лазера, энерговклад 100 %



Два прохода лазера, энерговклад 100 %/50 %

Рисунок 2. Микроструктура КМ Al/SiC/TiC/TiB₂ при режиме 275 Вт, 900 мм/с.

Из-за большого размера керамических частиц TiC и TiB₂, они не успевают полностью прореагировать за короткое время существования расплава. Однако из-за большой концентрации атомов титана вокруг них, эти частицы служат хорошей подложкой для образования интерметаллидных фаз TiAlSi. Игольчатые и пластинчатые фазы, видимые на микроструктуре (Рисунок 3, 4), предположительно являются МАХ-фазами типа Ti_{n+1}AlC_n, причем за счет более продолжительного времени реакции у образца с двойным проходом лазера данных упрочняющих фаз больше.

Различия в количестве упрочняющих фаз сильно влияет на значения микротвердости. В образцах с одинарным проходом лазера микротвердость составляла HV 282_{0,3}, у образцов с двойным проходом лазера микротвердость составляет HV 340_{0,3}.

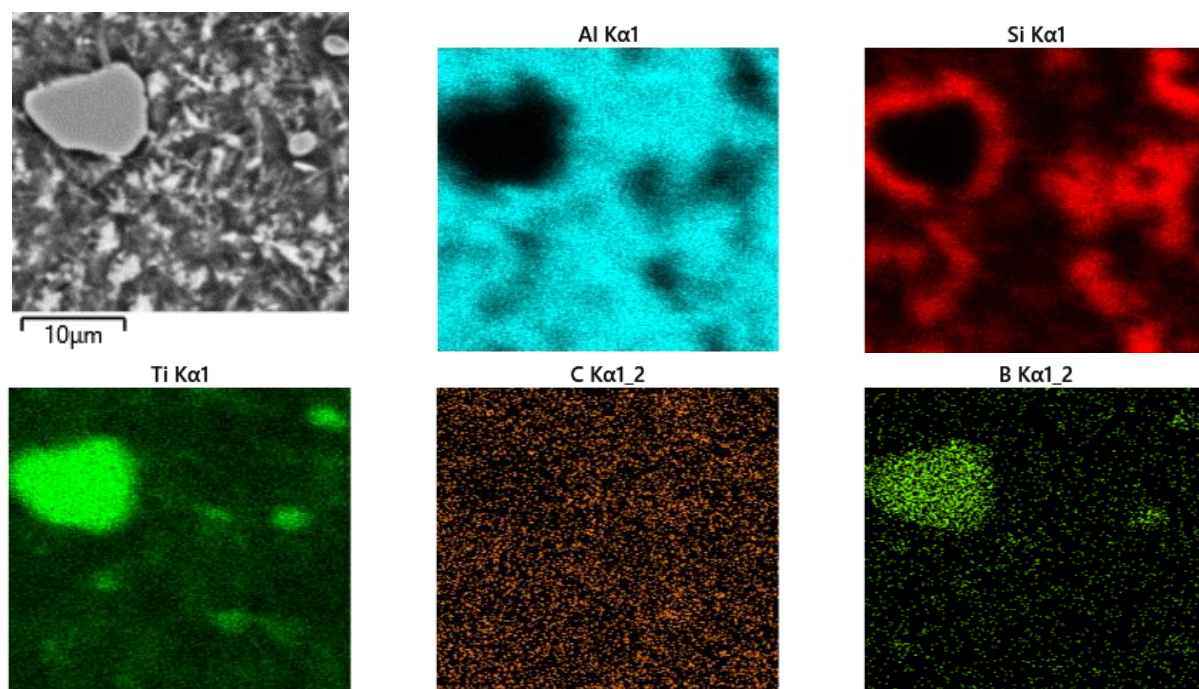


Рисунок 3. Карта распределения хим. элементов образца с двойным проходом лазера.

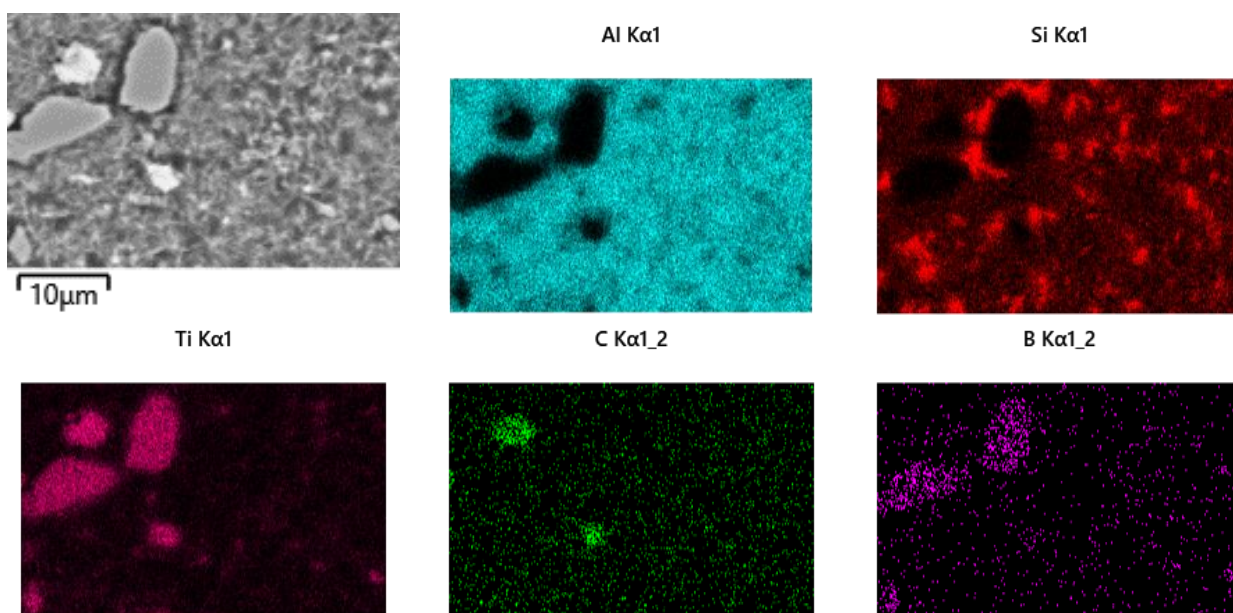


Рисунок 4. Карта распределения хим. элементов образца с двойным проходом лазера данным.

По ДСК-анализа видно, что температура плавления чистого алюминиевого сплава составляет примерно 505 °С (Рисунок 5). Температура плавления алюминиевой матрицы в композиционном материале примерно равна температуре чистого алюминия. Видно, что этой температуры не наблюдается никаких пиков, свидетельствующих о фазовых превращениях. Рост зерна будет заторможен из-за наличия в структуре большого количества карбидных фаз. Все это свидетельствует о стабильности микроструктуры при повышенных температурах.

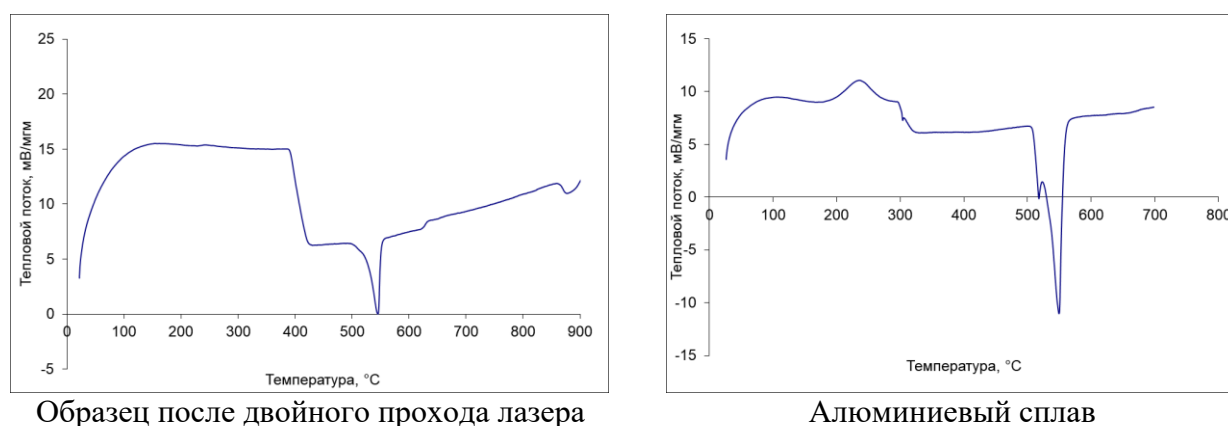


Рисунок 5. ДСК-кривые композиционного материала и чистого сплава алюминия.

Закключение

Исследовано микроструктуры и микротвердости алюминиевого композиционного материала с добавками частиц SiC, TiC и TiB₂ полученного методом селективного лазерного плавления. Выявлена зависимость микроструктуры и микротвердости от режима плавления лазера. Показано, что режим плавления лазера влияет на долю упрочняющих фаз, образующихся в результате реакции in-situ. Данные фазы являются MAX-фазами типа Ti_{n+1}AlC_n а также сложными интерметаллидными соединениями типа TiAlSi. Данные фазы тормозят рост зерна при повышенных температурах, а также дополнительно упрочняют алюминиевую матрицу, что в совокупности дает высокие показатели микротвердости – HV 340_{0.3}.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания НИТУ МИСИС «Разработка научно-технических решений получения металлматричных композиционных материалов для аддитивного производства», шифр тематики FSME-2023-0005, соглашение №075-03-2023-020 от 18.01.2023.

Список литературы

1. Garg P. et al. Advance research progresses in aluminium matrix composites: manufacturing & applications // Journal of Materials Research and Technology. Elsevier Editora Ltda, 2019. Vol. 8, No 5. P. 4924–4939.
2. Zhang D. et al. SiC reinforced AlSi10Mg composites fabricated by selective laser melting // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Т. 894. – С. 162365.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Палоник А.А.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студентка физико-технического института
группа АТП-6-о-231

Научный руководитель д.т.н., профессор Дядичев В.В.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
профессор кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. В статье представлен анализ свойств многослойных композитных изделий, используемых в бытовой сфере. Цель исследования — сравнительная оценка преимуществ композитных материалов перед традиционными (металлы, сплавы, однокомпонентные материалы) по критериям прочности, легкости, коррозионной стойкости и экономической эффективности. Методы исследования включали экспериментальное тестирование механических характеристик, анализ структуры материалов и сравнение данных с параметрами неметаллических аналогов. Результаты показали, что композиты превосходят традиционные материалы по удельной прочности и долговечности, что позволяет снизить себестоимость продукции за счет уменьшения расхода дорогостоящего сырья. Установлено, что популярность композитов в быту обусловлена их адаптивностью к различным условиям эксплуатации и низкими затратами на обслуживание.

Ключевые слова: многослойные композиты, бытовые изделия, механические свойства, экономическая эффективность, сравнительный анализ, неметаллические материалы.

Введение

Актуальность исследования связана с растущим спросом на легкие, прочные и недорогие материалы для бытовой продукции. Несмотря на широкое применение композитов в промышленности, их использование в быту требует дополнительного изучения, особенно в контексте замены металлов и сплавов. Традиционные материалы часто уступают композитам в удельной прочности и устойчивости к внешним воздействиям (влага, температура), что ограничивает их применение в домашних условиях. В статье анализируются причины популярности композитов, их ключевые свойства и преимущества перед неметаллическими аналогами, а также оценивается потенциал снижения себестоимости продукции за счет оптимизации состава композитов.

Материалы и методы

Исследование проводилось на примере многослойных композитов, включая полимерные матрицы с армирующими волокнами (стекло, углерод) и гибридные структуры с использованием следующих методов и анализа:

1. Механические испытания (растяжение, изгиб, ударная вязкость) для оценки прочностных характеристик.
2. Микроструктурный анализ с использованием электронной микроскопии для изучения распределения фаз в материале.
3. Сравнительный анализ свойств композитов и традиционных материалов (сталь, алюминий, пластик) по данным литературы и экспериментов.
4. Статистическая обработка результатов для выявления корреляции между структурой композита и его эксплуатационными параметрами.

Обсуждение и результаты

Причинами популярности композитов в быту являются:

Экономия ресурсов: Многослойная структура позволяет уменьшить толщину стенок изделий на 20–30%, снижая расход сырья (например, замена стали композитами в мебельной фурнитуре сокращает затраты на 25%).

Безопасность: Композиты не выделяют токсичных веществ при нагреве, что критично для кухонной посуды.

Дизайн: Возможность создания сложных форм и текстур (например, имитация дерева или камня).

Так, композитные тефлоновые сковороды дешевле металлических аналогов на 30–50%, легче, энергоэффективнее и проще в уходе. Несмотря на меньший срок службы, их общая экономия за счет низкой цены и снижения расходов на энергию делает их оптимальным выбором для бытового использования.

Статистика подтверждает, что композитные материалы эффективно заменяют традиционные в быту, предлагая лучшее соотношение цены и качества в соответствии с рисунком 1. Их применение не только снижает затраты производителей, но и повышает комфорт для конечных потребителей.

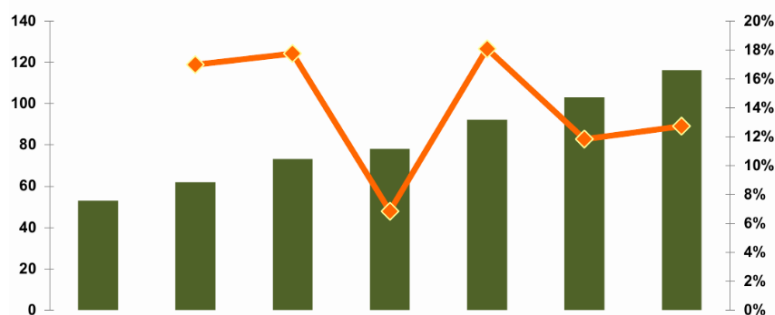


Рисунок 1. Динамика объема рынка композитов в России, 2017-2023гг., млрд. руб. %.

Многослойные композиты активно используются в производстве бытовых товаров, включая кухонную утварь (например, сковороды, подставки для посуды), мебельную фурнитуру, спортивный инвентарь (теннисные ракетки, велосипедные рамы), а также элементы интерьера (напольные покрытия, кухонные фартуки) в соответствии с таблицей 1. Такая распространенность обусловлена их адаптивностью к различным условиям эксплуатации и возможностью создания сложных форм.

В таблице 2 и на рисунке 2 приведено сравнение характеристик и структуры композитных материалов с металлическими аналогами на примере кухонной утвари.

Механические свойства композитных материалов являются одними из наиболее важных и привлекательных для инженеров и конструкторов. Они позволяют создавать легкие и прочные конструкции, способные выдерживать высокие нагрузки в самых разных условиях эксплуатации.

Физические свойства композитов также играют важную роль в определении их пригодности для различных применений. Некоторые композиты, особенно с керамической матрицей, способны сохранять свою структуру и прочность при очень высоких температурах (до нескольких тысяч градусов Цельсия). Полимерные композиты, как правило, менее термостойки, но существуют специальные полимеры, которые позволяют создавать композиты, способные выдерживать температуры до 200-300°C. Многие полимерные композиты являются хорошими диэлектриками, что делает их полезными для изготовления изоляторов, корпусов электроники и других электротехнических изделий.

Таблица 1. Примеры бытовых изделий из композитных материалов.

Категория	Примеры изделий	Тип композита	Преимущества
Кухонная утварь	Посуда, противни, подставки для ножей	Полимерная матрица + стекловолокно	Низкая теплопроводность, устойчивость к царапинам, легкий вес (на 40% легче алюминия)
Мебельная фурнитура	Ручки, крепления, каркасы стульев	Углеродное волокно + эпоксидная смола	Высокая прочность при малой толщине, коррозионная стойкость
Спортивный инвентарь	Теннисные ракетки, велосипедные рамы	Углепластик (карбон)	Жесткость, виброгашение, снижение веса на 30% по сравнению с металлом
Элементы интерьера	Кухонные фартуки, напольные покрытия	Гибридные композиты (керамика + полимер)	Влагостойкость, простота ухода, имитация текстур натуральных материалов

Таблица 2. Сравнение свойств композитной и алюминиевой сковороды.

Параметр	Композитная посуда	Алюминиевая посуда	Преимущество композита
Вес, г	500	850	Легче на 41%
Теплопроводность, т/(м·К)	15	237	Равномерное распределение тепла
Ударная вязкость, кДж/м ²	120	90	Выше на 33%
Срок службы, лет	8–10	5–7	Долговечность за счет коррозионной стойкости

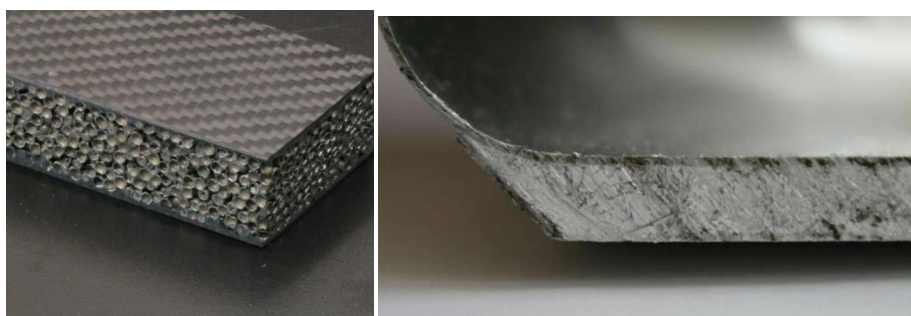


Рисунок 2. Структура композитной и стальной посуды.

Свойства композитных материалов можно целенаправленно изменять, варьируя состав матрицы и армирующего элемента, их соотношение и ориентацию. Кроме того, свойства композитов можно улучшить путем нанесения специальных покрытий или добавления наноструктур.

Композитные материалы представляют собой перспективный класс материалов с уникальными свойствами, которые делают их незаменимыми в различных отраслях промышленности. Развитие новых материалов и технологий изготовления позволяет создавать композиты с еще более высокими характеристиками и расширять области их применения.

Сравнительный анализ выявил ключевые преимущества композитов. Разберем некоторые из них: металлокомпозиты превосходят традиционные металлы (например, сталь) за счет сочетания высокой прочности и легкости. Благодаря армирующим частицам или

волокнам (углерод, стекло), они обладают повышенной твердостью и износостойкостью по сравнению с неупрочненными сплавами. При этом их плотность ниже, чем у стали. Дополнительное преимущество - устойчивость к коррозии, которая достигается за счет защитной матрицы из полимеров или керамики.

Сравнительный анализ металлокомпозита с металлом представлен в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение металлокомпозита с металлом (сталь).

Параметр	Металлокомпозит	Сталь
Плотность, г/см ³	2.5–3.0 (на основе алюминия)	7.8–8.0
Предел прочности, МПа	800–1200 (углепластик)	400–550 (конструкционная)
Модуль упругости, ГПа	150–200 (карбид кремния)	200–210
Теплопроводность, Вт/(м·К)	10–50 (в зависимости от матрицы)	50–80

Древесно-смолевые композиты превосходят натуральную древесину по стабильности и долговечности. В отличие от дерева, они не впитывают влагу, не гниют и сохраняют форму даже при перепадах температур. Это достигается за счет связующих смол, которые заполняют поры древесных частиц. Такие материалы экологичны, так как часто изготавливаются из отходов деревообработки, и при этом их прочность на сжатие сравнима с характеристиками цельной древесины [7]. Состоят из древесных частиц/волокон и полимерных смол (например, эпоксидная смола). Сравнительный анализ многослойного древесно-смолевого композита с древесиной представлен в таблице 4.

Таблица 4. Сравнение многослойного древесно-смолевого композита с древесиной.

Параметр	Древесно-смолевой композит	Древесина (сосна)
Водопоглощение, % за 24ч	<1%	15–20%
Прочность на изгиб, МПа	40–60	60–80
Линейное расширение, мм/м	0.1–0.3 (при влажности)	1.5–2.0
Плотность, г/см ³	0.8–1.2	0.5–0.7

Многослойные полимерные композиты превосходят обычные пластики по прочности и функциональности. Армирование волокнами (углепластик, стекловолокно) делает их устойчивыми к механическим нагрузкам, а полимерная матрица обеспечивает химическую инертность и низкую теплопроводность. В сравнении с неподкрепленными полимерами, композиты выдерживают более высокие нагрузки и сохраняют свойства при температурах, где обычный пластик деформируется в соответствии с рисунком 5.

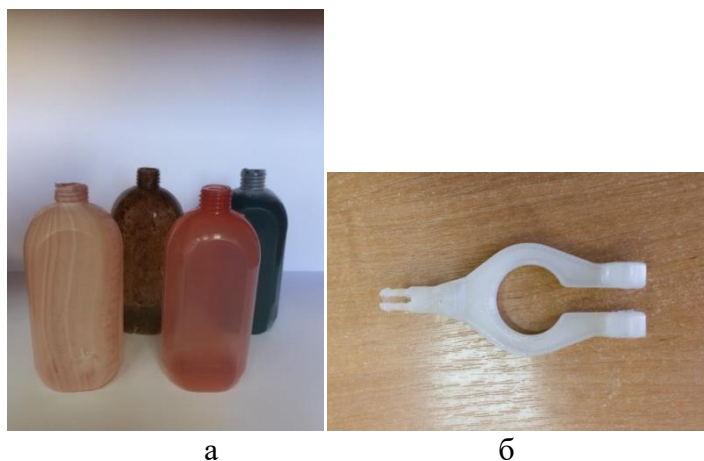


Рисунок 5. Пример многослойных композитов на основе полимера: а - емкости, б-хомут.

Сравнительный анализ многослойного полимерного композита с пластиком представлен в таблице 5.

Таблица 5. Сравнение многослойного полимерного композита с пластиком (полимером).

Параметр	Полимерный композит	Пластик (ПЭТ)
Предел прочности, МПа	500–800	50–70
Теплостойкость, °С	250–300	60–80
Ударная вязкость, кДж/м ²	100–150	5–10
Стоимость, \$/кг	20–30	2–5

Общий сравнительный анализ показывает, что металлокомпозиты легче стали и устойчивы к коррозии. Древесно-смолевые композиты экологичны и стабильны, но уступают в прочности цельной древесине. Полимерные композиты прочнее пластика и химически инертны, но сложны в утилизации.

Тем не менее, непрерывный прогресс в материаловедении и технологиях производства композитов способствует преодолению этих ограничений. Разработка новых матриц с повышенной термостойкостью, оптимизация методов укладки волокон и совершенствование процессов переработки отходов открывают новые горизонты для применения композитных материалов для бытового назначения. В конечном счете, грамотный подход к проектированию, основанный на учете, как преимуществ, так и ограничений композитов, позволяет максимально реализовать их потенциал и создавать высоконадежные и долговечные изделия, превосходящие традиционные решения.

Выводы

Проведенное исследование убедительно демонстрирует выдающуюся эффективность многослойных композитных материалов для применения в бытовых изделиях. Их уникальное сочетание свойств, включающее в себя высокую прочность, малый вес, устойчивость к внешним воздействиям и возможность адаптации дизайна, открывает широкие возможности для улучшения потребительских характеристик продукции. Внедрение таких композитов позволяет не только создавать более долговечные, легкие и удобные в использовании изделия, но и обеспечивает существенное снижение затрат на производство, что делает их экономически привлекательными для производителей.

Перспективы дальнейшего развития в этой области связаны с расширением функциональных возможностей композитов и решением вопросов экологической безопасности. Особое внимание в будущем следует обратить на разработку биоразлагаемых матриц и армирующих элементов, что позволит снизить негативное воздействие на окружающую среду после окончания срока службы изделия. Кроме того, перспективным направлением является интеграция композитных материалов в "умные" бытовые устройства, наделяя их свойствами самодиагностики, адаптации к внешним условиям и другими передовыми функциями.

Многослойные композиты представляют собой ключевой фактор инноваций в сфере бытовых изделий, способствуя созданию более качественных, экономичных и экологически безопасных продуктов для повседневной жизни. Дальнейшие исследования и разработки в этой области позволят полностью раскрыть потенциал композитных материалов и обеспечить их широкое распространение на рынке.

Список литературы

1. В.В. Дядичев, А.В. Колесников, А.В. Дядичев Совершенствование экструзионного оборудования и технологии переработки вторичных комбинированных полимерных материалов и смесей // Динамика систем, механизмов и машин: Научный журнал. – Омск: Омский государственный технический университет, 2018. – С.162-167.

2. Lyubomirskiy N.V. Structuring of composite systems based on lime harden through carbonation and secondary limestone raw materials/ N.V. Lyubomirskiy, S.I. Fedorkin, A.S. Bakhtin, T.A. Bakhtina// Malaysian Construction Research Journal (MCRJ). – 2017, Vol. 23, No 3. – P. 15-26.
3. Малицкова Е.А., Потапов И.И. Переработка отходов пластмасс – М.: Авис Оригинал, 1997. - 159 с.
4. Швецов П.А. Технология переработки пластических масс. - М.: Химия, 1988. - 462 с.
5. Rauwendaal C. Polymer extrusion. – Munich, Hauser Garduer, 2001. – 777 p.
6. Model of creation a multilayer structure for production of building pipes/V. Dyadichev, A. Kolesnikov, A. Dyadichev, S. Menyukand E. Dyadicheva// MATEC Web Conf., VI International Scientific Conference “Integration, Partnership and Innovation in Construction Science and Education” (IPICSE-2018). – 2018, Vol. 251, Art. No 251 01006 Moscow, Russia, November 14-16, 2018.
7. Свинороев Ю.А., Дядичев В.В., Гутько Ю.И., Меньюк С.Г., Дядичев А.В. Определение решающего набора признаков, необходимого для создания на их основе высокоэффективных литейных связующих материалов с заданными свойствами // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022) - Материалы международной научно-практической конференции, издательство: ФГАОУ ВО «КФУ им.В.И.Вернадского» (Симферополь). - 2022, с. 242-256.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТВЕРДОСТИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Южанина А.К.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студентка физико-технического института
группа АТП-6-о-231

Научный руководитель д.т.н., профессор Дядичев В.В.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
профессор кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. В данной работе рассматривается структура и твердость композитных материалов на основе полипропилена. Композитные материалы, состоящие из полимерной матрицы и усилителей, все больше привлекают интерес в различных отраслях из-за их уникальных свойств и широких возможностей применения. Полипропилен, благодаря своей легкости, устойчивости к химическим веществам и механическим свойствам, используется в качестве матрицы для создания высокоэффективных композитов. В статье анализируются основные физико-механические свойства полипропилена, влияние различных наполнителей на его характеристики, а также взаимосвязь между структурой и твердостью композитов. Результаты данного исследования могут быть использованы для разработки новых материалов, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: композитные материалы, полипропилен, структура, твердость, наполнители, полимерные матрицы, устойчивость, механические характеристики

Введение

В условиях стремительного развития технологий и увеличения требований к материалам, композитные материалы, изготовленные на основе полимеров, становятся все более актуальными. Одним из наиболее распространенных и популярных полимеров является полипропилен (ПП), который сочетает в себе легкость, высокую прочность и химическую стойкость. Эти уникальные характеристики делают полипропилен идеальной матрицей для создания композитов, которые находят широкое применение в различных отраслях, включая автомобилестроение, упаковку и строительную индустрию. Актуальность исследования структуры и твердости композитных материалов на основе полипропилена объясняется необходимостью повышения их эксплуатационных характеристик за счет добавления наполнителей. Наполнители способны значительно изменить механические свойства композитов, включая их прочность, жесткость и срок службы, что открывает новые перспективы для их применения. Целью данной работы является исследовать влияние различных наполнителей на структуры и механические свойства композитов, основанных на полипропилене. Для достижения этой цели поставлены задачи: анализировать основы композитных материалов, рассмотреть свойства и применение полипропилена, а также классифицировать и оценить влияние наполнителей на механические свойства композитов. Объектом исследования являются композитные материалы на основе полипропилена, а предметом - механические свойства данных композитов и их связь со структурными характеристиками.

Материалы и методы

Методология исследования включает выбор и подготовку образцов композитов, а также использование таких методов, как оптическая и сканирующая электронная микроскопия для анализа структуры, а также механические испытания для оценки твердости.

Обсуждение и результаты

Композитные материалы состоят из двух или более компонентов, которые объединяют свои уникальные физические и химические свойства для достижения высокой прочности, жесткости и легкости. Они находят применение в автомобилестроении, строительстве и аэрокосмической индустрии благодаря своей способности комбинировать преимущества различных материалов.

Композит состоит из матрицы и наполнителей. Матрица, обычно полимерная, металлическая или керамическая, распределяет нагрузки и защищает наполнители. Наполнители, добавляемые к матрице, улучшают механические и термические свойства в соответствии с рисунком 1.



Рисунок 1. Наполнители к матрице.

Преимущества композитных материалов следующие:

- Высокое соотношение прочности к весу: они могут быть легкими и прочными, что критично в аэрокосмической и автомобильной отраслях.
- Устойчивость к коррозии: это увеличивает долговечность продуктов.
- Упрощенная обработка: композиты могут быть точно формованы в различные формы.
- Хорошая тепло- и звукоизоляция: обеспечивает комфорт в помещениях и транспортных средствах.

Анализ показывает [1-3], что несмотря на преимущества, у композитов есть и недостатки:

- Высокая стоимость производства: это может ограничивать их доступность.
- Сложность переработки: особенно для полимерных композитов в конце их жизненного цикла.
- Чувствительность к ультрафиолетовому излучению: некоторые композиты подвержены деградации под солнечными лучами.

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее распространенных термопластичных полимеров, который активно используется в производстве композитных материалов. Благодаря своим уникальным свойствам, полипропилен зарекомендовал себя как идеальная матрица для создания композитов, которые могут применяться в различных отраслях, включая автомобилестроение, упаковку и строительство. Полипропилен представляет собой линейный полимер, который формируется из мономеров пропилена. Он обладает высокой прочностью на растяжение, хорошей жесткостью и повышенной ударной вязкостью. Важным свойством ПП является его высокая химическая стойкость: он устойчив к воздействию большинства кислот, щелочей и растворителей. Эта стойкость делает его подходящим для упаковки товаров и использования в агрессивных средах. При этом полипропилен также имеет относительно низкую плотность, что позволяет создавать легкие композиты.

Преимущества полипропилена как матрицы для композитов включают:

- Высокое соотношение прочности к весу делает его идеальным выбором для конструкций, требующих минимизации массы.

- Полипропилен является одним из наиболее бюджетных полимеров, что снижает стоимость конечных продуктов.

- Он может быть переработан и повторно использован, что важно с точки зрения устойчивого развития.

Однако полипропилен имеет и недостатки:

- При высоких температурах полипропилен может терять свои механические свойства, что ограничивает его использование в некоторых приложениях.

- Без защиты от УФ-излучения полипропилен может быстро разрушаться под воздействием солнечного света.

Наполнители играют ключевую роль в улучшении свойств композитных материалов. Их добавление к матрице позволяет значительно изменять механические, термические и даже электрические характеристики готовых изделий. В зависимости от типа и количества наполнителей можно добиться значительного повышения прочности и жесткости композитов, а также улучшения их устойчивости к внешним воздействиям, что делает их идеальными для применения в различных отраслях [4-5].

Разные наполнители оказывают неодинаковое влияние на механические свойства композитов, что позволяет исследовать каждый тип с целью достижения определенных характеристик конечного продукта. В таблице 1 представлена информация о механических и термических свойствах популярных наполнителей для композитов на основе полипропилена.

Таблица 1. Механические и термические свойства наполнителей для композитов на основе полипропилена.

Наполнитель	Прочность на растяжение (МПа)	Жесткость (ГПа)	Ударная вязкость (КДж/м.кв.)	Термостойкость (град.С)
Стекловолокно	300-500	20-30	10-20	150-200
Углеродное волокно	800-1200	70-150	20-40	200-300
Пористая резина	10-40	0,5-1	30-60	80-100
Минеральные наполнители	50-100	5-20	5-15	200-300

Эта таблица позволяет исследовать взаимосвязь между типом наполнителя и получаемыми свойствами композитов, что критично для разработки новых и улучшенных материалов. Правильный выбор наполнителей и их комбинаций может значительно расширить область применения композитных материалов на основе полипропилена. Так на рисунке 2 представлен образец полимерной емкости, полученный с применением композитного материала на основе полипропилена.



Рисунок 2. Емкость из композитного материала.

Структура композитов на основе полипропилена играет критически важную роль в определении их механических свойств. Элементы, из которых состоит композит, такие как матрица полипропилена и наполнители, взаимодействуют друг с другом, создавая уникальную структуру, которая влияет на конечные характеристики материала. Оптимизация распределения наполнителей в матрице может обеспечить более равномерное распределение нагрузок, повысить прочность и устойчивость к деформациям, что в свою очередь значительно улучшает эксплуатационные качества композитов.

В таблице 2 представлены данные о влиянии структуры композитов на их основные механические свойства, такие как прочность на растяжение, твердость и ударная вязкость. Исследование различных структурных композитов помогает понять, как именно свойства этих компонентов и их адгезия влияют на эксплуатационные характеристики изделий.

Таблица 2. Влияние структуры композитов на их основные механические свойства.

Структурный тип	Прочность на растяжение, МПа	Твердость по шкале Роквелла	Ударная вязкость, кДж/м кв.	Устойчивость к деформациям, %
Однородная матрица	30-50	70-90	15-25	5-10
Армированный композит	60-100	90-110	20-30	10-15
Композит с коротким волокном	50-80	80-100	10-20	8-12
Композит с длинным волокном	100-200	110-130	30-50	15-20

Таблица 2 показывает, что переход от однородной матрицы к армированным композитам с использованием длинных волокон значительно увеличивает как прочность на растяжение, так и ударную вязкость, что делает их более подходящими для применения в условиях высокой нагрузки и ударных воздействий. Направление волокон и их длина также оказывают влияние на свойства композитов, что подчеркивает важность правильного выбора наполнителей и их распределения в матрице.

Таким образом, оптимизация структуры композитов на основе полипропилена является ключевым фактором для достижения высоких механических свойств [6]. Устойчивое взаимодействие между матрицей и наполнителями, а также правильно организованная структура обеспечивают эффективность и надежность композитов в различных приложениях.

Выводы

Исследование структуры и твердости композитных материалов на основе полипропилена представляет собой значительный шаг в понимании механических характеристик материалов, используемых в современных технологиях. Полипропилен, благодаря своей легкости, прочности и химической стойкости, зарекомендовал себя как идеальная матрица для создания композитов, которые находят применение в самых различных отраслях - от автомобилестроения до упаковки и медицины.

В ходе исследования было установлено, что структура композитов оказывает определяющее влияние на их механические свойства. Оптимизация распределения наполнителей внутри матрицы позволяет добиться улучшения прочностных характеристик, стойкости к деформациям и ударной вязкости. Включение различных наполнителей, таких как стекловолокно и углеродные волокна, показало, что правильный выбор их типа и содержания может значительно увеличить прочность и жесткость композитов, одновременно повышая их эксплуатационные характеристики.

В результате проведенного исследования было установлено, что добавление даже небольшого количества наполнителей может иметь значительное влияние на твердость и другие механические свойства композитов на основе полипропилена. Например, использование стекловолокна демонстрирует значительное увеличение прочности на растяжение и твердости, что открывает новые перспективы для их применения в условиях высокой нагрузки.

Тем не менее, необходимо отметить и потенциальные ограничения, связанные с использованием наполнителей. Слишком высокое содержание некоторых наполнителей может негативно сказаться на ударной вязкости и других характеристиках, что подчеркивает важность оптимизации их соотношения. Следовательно, выбор наполнителей должен быть тщательно обоснован с учетом специфических требований к конечному продукту.

Данное исследование служит основой для дальнейших работ в области композитных материалов на основе полипропилена. Полученные результаты могут быть использованы для разработки более совершенных композитов, обладающих уникальными свойствами и соответствующих современным требованиям к устойчивости, прочности и легкости. Это особенно важно в условиях растущих экологических требований и необходимости создания материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

1. Нгуен Конг Тинь, Чалая Н. М., Осипчик В. С. Композиты на основе полипропилена, наполненные стеклянными микросферами и базальтовым волокном / Polypropylene composites filled with glass microspheres and basalt fiber // ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ОАО «МИПП – НПО «Пластик», Москва.
2. Гасимова Г. Ш., Кахраманов Н. Т., Рзаева С. А. [и др.]. Исследование механических свойств графитизированного полипропилена // Молодой ученый. — 2018. — № 16 (202). — С. 1-3. — URL: https://moluch.ru/archive/202/49495/ (дата обращения: 31.03.2025).
3. Гасимова Г. Ш., Кахраманов Н. Т., Песецкий С. С., Ибрагимова М. М., Гасымзаде С. Х. Нанокompозиции с улучшенными триботехническими характеристиками на основе полимеров / Nanocomposites with the improved tribotechnical characteristics on the basis of polyolefins // The USA Journal of Applied Sciences. — 2017. — № 4. — С. 6–9.
4. Якемсева М. В., Усольцева Н. В. Материалы 2-й Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (ПОЛИКОМТРИБ-2013) // Гомель, 2013. — С. 284–285.
5. Применение полимерных композитных материалов в различных отраслях / Статьи завода ООО «ПМ-Композит». - 2024.
6. Дядичев В.В. Исследование создания качественного адгезионного соединения при деформировании многослойной заготовки в процессе раздува строительных изделий / В.В. Дядичев, С.Г. Менюк, А.В. Дядичев, Е.А. Дядичева // Строительство и техногенная безопасность. - 2022, № 27 (79), с. 49-57.

Секция 5

Строительные материалы: структура, свойства, технологии, оборудование

УДК 666.9.046

КОНТРОЛЬ КАРБОНИЗАЦИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Биленко Г.Р.

ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского»
Институт «Академия строительства и архитектуры», аспирант
295493, г. Симферополь, ул. Киевская, 181
e-mail: ger-bilenko@ya.ru

Аннотация. В статье рассматривается возможность измерения электропроводности строительных изделий, изготовленных из сталеплавильного шлака, в процессе их карбонизации. Приводится теоретическое обоснование связи электропроводности с химическими и физическими изменениями в материале при воздействии углекислого газа. Анализируются основные параметры, влияющие на электропроводность, такие как пористость, содержание влаги и степень насыщения углекислотой. Предложенный метод контроля карбонизации изделий позволяет определять их готовность без разрушения структуры, что упрощает процесс оценки качества.

Предмет исследования. Исследуется возможность использования измерения электропроводности в качестве неразрушающего метода контроля степени карбонизации строительных изделий из сталеплавильного шлака.

Материалы и методы. В статье приведено теоретическое обоснование метода, основанного на анализе литературных данных и расчетных моделей. Рассматриваются ключевые факторы, влияющие на изменение электропроводности в процессе карбонизации.

Результаты. Установлена теоретическая зависимость между электропроводностью и степенью карбонизации материала. Показано, что снижение электропроводности связано с изменением структуры материала и уменьшением содержания ионов, подвижных в водной фазе.

Выводы. Метод измерения электропроводности может быть использован в качестве неразрушающего способа контроля карбонизации строительных изделий из сталеплавильного шлака. Он позволяет оценивать степень завершенности процесса карбонизации и тем самым контролировать готовность изделий к эксплуатации.

Ключевые слова: электропроводность, строительные материалы, сталеплавильный шлак, карбонизация, неразрушающий контроль.

Введение

Современные строительные технологии все чаще ориентируются на принципы устойчивого развития и минимизации экологического воздействия. Одним из перспективных направлений является использование вторичных материалов, таких как сталеплавильный шлак – побочный продукт металлургического производства. По оценкам, ежегодно производится миллионы тонн этого материала, однако значительная его часть складывается или применяется в дорожном строительстве, что не раскрывает весь его потенциал в качестве ценного строительного сырья[1,2,10].

Сталеплавильный шлак обладает высокой химической активностью, что делает его пригодным для процессов карбонизации – связывания атмосферного CO_2 с последующим образованием устойчивых карбонатов кальция и магния. Данный процесс не только

улучшает физико-механические свойства материала, но и способствует снижению концентрации углекислого газа в атмосфере, что особенно актуально в условиях борьбы с изменением климата.

Дополнительно карбонизация изменяет пористость, плотность и структуру материала, что напрямую влияет на его долговечность и эксплуатационные характеристики. В связи с этим контроль степени карбонизации строительных изделий становится критически важной задачей, так как напрямую влияет на предсказуемость их эксплуатационных свойств.

Однако процесс карбонизации сталеплавильного шлака в промышленных условиях сопряжен с рядом сложностей. Основная проблема заключается в высокой вариативности исходного сырья и состава газа, используемого в процессе. Химический состав шлака зависит от исходного металлического сырья, технологического процесса выплавки и условий охлаждения, а состав углекислотного газа может меняться в зависимости от источника его получения. В результате каждому новому составу сырья и газа требуются индивидуальные параметры карбонизации, что затрудняет стандартизацию процесса.

Таким образом, необходимость разработки эффективного метода контроля степени карбонизации изделий продиктована сложностью подбора оптимальных режимов карбонизации в реальном времени. Традиционные методы, основанные на пробоотборе и лабораторных испытаниях, требуют значительного времени и ресурсов, что делает их малоэффективными для динамичного производственного процесса. Оптимальным решением является внедрение методики оперативного контроля, позволяющей в режиме реального времени оценивать степень карбонизации материала и корректировать технологические параметры в процессе его производства.

Одним из перспективных подходов к контролю карбонизации является метод измерения электропроводности. Он основан на свойстве сырья менять свою структуру при нарастании карбонатов в процессе твердения, что существенно влияет на электропроводность материала.

Предполагается, что разработка надежного и эффективного способа измерения электропроводности позволит осуществлять контроль степени карбонизации в реальном времени, тем самым обеспечивая точную настройку технологического процесса и стабилизацию характеристик строительных изделий из сталеплавильного шлака.

Таким образом, основная цель исследования – теоретически обосновать метод контроля степени карбонизации строительных изделий из сталеплавильного шлака на основе измерения их электропроводности. Реализация этого метода позволит оптимизировать процесс карбонизации, повысить качество конечного продукта и снизить затраты на контроль технологических параметров.

Проблемы контроля готовности изделия

Карбонизация включает три этапа: предварительную обработку шлака; формирование строительных блоков с помощью гидравлического пресса при давлении от 75 кг/см^2 и последующее уплотнение для достижения желаемой пористости; и диффузия CO_2 в шлак при повышенных температурах и давлениях (0,5–10 МПа) в камерах. В этой реакции CO_2 реагирует с оксидами кальция и магния с образованием карбонатов. Опытные производства использующий подобный процесс уже созданы в разных странах мира., например, Carbon8 из Великобритании или orbix из Бельгии[11,12,14].

Например компания Orbix в сотрудничестве с Фламандским институтом технологических исследований (VITO) запатентовала процесс получения карбонатного камня что привело к созданию специальной компании Carbstone Innovation в 2009 году. Хотя процесс карбонизации прост, все равно потребовалось много лет, чтобы усовершенствовать базовую технологию, только в 2016 году Carbstone Innovation подписала свой первый контракт с RuwBouwGroep CRH из Нидерландов[16].



Рисунок 1. Блоки на производстве Carbstone Innovation. Источник: <https://www.carbstone.be/>.

Столь много времени на обкатку технологии потребовалось потому что результаты карбонизации сталеплавильного шлака зависят от множества факторов, которые взаимодействуют друг с другом в сложной и динамичной системе.

По результатам анализа публикаций к факторам, влияющим на результат процесса карбонизации в разной степени влияют: Состав и структура сырья, температура, влажность, время воздействия

Одним из главных факторов, определяющих результаты карбонизации шлака, является его химический состав. Состав шлака может варьироваться в зависимости от технологии производства стали, используемых исходных материалов и других факторов. Например, концентрация оксидов кальция (CaO), магния (MgO), алюминия (Al_2O_3) и железа (Fe_2O_3) напрямую влияет на способность шлака к карбонизации. Оксиды кальция и магния активно реагируют с CO_2 , образуя карбонаты, тогда как другие компоненты, такие как оксиды железа и алюминия, могут не взаимодействовать с углекислым газом или лишь частично. И даже при использовании одного сырья из единственного производства могут быть различия от партии к партии, т.к. это шлак и его состав в технологическом процессе не контролируется[1,2,3].

Еще одним важным аспектом является текстура и структура шлака. Это включает в себя его пористость, размеры частиц и распределение этих частиц. Пористая структура способствует более глубокому проникновению CO_2 в материал, что ускоряет процесс карбонизации, однако слишком крупные частицы могут замедлить реакцию. Таким образом, даже небольшие изменения в способе подготовки и обработке шлака могут существенно изменить результаты реакции с углекислым газом.

Температура и влажность — это еще одни ключевые факторы, играющие решающую роль в процессе карбонизации. При более высоких температурах скорость химических реакций, как правило, увеличивается. Однако это не всегда приводит к лучшим результатам, поскольку при слишком высоких температурах могут происходить нежелательные побочные реакции, такие как деградация некоторых минералов или ухудшение прочностных характеристик. Также повышение температуры снижает степень растворимости углекислого газа в воде что замедляет реакцию. При этом, если влажность слишком высокая, она может привести к образованию гидроксидов, которые затем мешают образованию карбонатов. В таких условиях результаты карбонизации могут быть непредсказуемыми и зависеть от тонких изменений во влажности.

Также стоит отметить влияние времени воздействия CO_2 на шлак. Карбонизация — это постепенный процесс, и его продолжительность может варьироваться в зависимости от температуры, влажности и состава шлака. В некоторых случаях слишком быстрое воздействие углекислого газа может привести к образованию только поверхностных слоев карбонатов и даже разрыву изделия, в то время как внутренняя часть материала останется

мало измененной. В других случаях более продолжительная карбонизация может привести к более глубокому проникновению CO_2 и более равномерному образованию карбонатов, но при этом могут возникать проблемы с прочностью или структурной целостностью шлака.

Не менее важным является и влияние внешней среды, в которой происходит процесс карбонизации. Например, наличие других газов в воздухе, таких как водяной пар, азот или кислород, может оказывать влияние на химические реакции в шлаке. Особенно важно учитывать, что при наличии различных загрязнителей или примесей углекислый газ может взаимодействовать с ними, что изменяет ход реакции и конечный результат.

Таким образом, сочетание этих факторов — состава шлака, его текстуры, температуры, влажности, времени воздействия CO_2 и других внешних факторов — делает процесс карбонизации чрезвычайно сложным и многогранным. Каждое изменение хотя бы одного из этих факторов может привести к значительным отклонениям в конечном результате. Например, увеличение содержания оксида кальция в шлаке может ускорить карбонизацию, но изменение размера частиц может снизить этот эффект. Влажность и температура могут действовать как усилители или замедлители реакции в зависимости от других условий. В результате трудно предсказать, какой именно режим будет оптимальным для достижения желаемого результата, и малые изменения в составе или внешних условиях могут привести к значительным отклонениям в характере реакции [4,6,7].

Эти сложности подчеркивают важность дальнейших исследований и разработки точных моделей, которые могли бы учитывать все возможные переменные и их сочетания. Однако, учитывая высокую изменчивость факторов, прогнозирование точных условий карбонизации для каждого конкретного случая остается одной из самых трудных задач в области переработки сталеплавильного шлака и производства строительных материалов.

Возможности применения измерений электропроводности

Электропроводность сталеплавильного шлака зависит от его химического состава, фазового состояния и пористости. В общем случае, электропроводность твердых строительных материалов определяется следующими факторами [7,9]:

- Ионная проводимость – наличие свободных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) в порах шлака.
- Электронная проводимость – зависит от содержания металлических примесей (например, железа).
- Влажность материала – присутствие воды в порах увеличивает электропроводность.
- Температурный фактор – при повышении температуры электропроводность возрастает из-за увеличения подвижности ионов.

В процессе карбонизации данные факторы меняются следующим образом:

• Ранняя стадия

- CO_2 растворяется в воде, образуя угольную кислоту (H_2CO_3), которая диссоциирует на H^+ и HCO_3^- .
- H^+ реагирует с гидроксидами кальция и магния ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$), высвобождая Ca^{2+} и Mg^{2+} в раствор.
- Увеличение концентрации свободных ионов временно поддерживает или даже **повышает электропроводность.**

• Средняя стадия

- Начинается массовое осаждение CaCO_3 и MgCO_3 , что уменьшает количество свободных ионов в растворе.
- Уменьшается пористость материала за счет заполнения пор карбонатами, что ограничивает подвижность ионов.
- Концентрация свободных ионов снижается, что **начинает снижать электропроводность.**

- **Поздняя стадия**

- Большинство растворимых ионов осаждаются в виде карбонатов, а пористость значительно снижается.
- Вода в материале уменьшается, что снижает возможность ионного переноса.
- Электропроводность **значительно уменьшается по сравнению с исходным состоянием.**

Теперь для построения плана эксперимента нужно определить расчетные значения электропроводности на всех этапах.

До карбонизации: Свойства шлака и его компонентов хорошо изучены в том числе в исследованиях металлургических процессов. Электропроводность может варьироваться в пределах **5–15 мСм/см** (миллисименсов на сантиметр) в зависимости от состава шлака

Во время карбонизации (ранняя стадия, активное выделение H^+ и CO_2 в растворе)

- Образуется угольная кислота (H_2CO_3), которая частично диссоциирует и высвобождает H^+ .
- H^+ взаимодействует с гидроксидами кальция и магния, временно **увеличивая концентрацию ионов** в растворе.
- Электропроводность может **остаться неизменной или даже немного повыситься** – до **10–20 мСм/см**, в зависимости от скорости реакции

После карбонизации (поздняя стадия, полное образование $CaCO_3$ и $MgCO_3$)

- Большая часть растворенных ионов связывается в нерастворимые карбонаты.
- Поры частично заполняются продуктами реакции, что снижает подвижность ионов.
- Концентрация свободных Ca^{2+} и Mg^{2+} уменьшается, а pH снижается, что ведет к **снижению электропроводности.**
- Итоговое значение электропроводности **2–8 мСм/см** – в зависимости от степени уплотнения материала.

Прогнозируемая динамика электропроводности шлака (10% влажности).

Стадия	Электропроводность (мСм/см)
До карбонизации	5–15
Во время карбонизации (ранняя стадия)	10–20
После карбонизации (поздняя стадия)	2–8

Таким образом, на **ранних стадиях карбонизации** электропроводность может временно увеличиться или остаться на прежнем уровне из-за высвобождения H^+ . Однако в **долгосрочной перспективе** из-за связывания ионов в карбонаты и уменьшения пористости проводимость шлака **значительно снижается.**

Эти данные могут быть полезны для разработки **метода мониторинга карбонизации** строительных изделий из сталеплавильного шлака на основе измерений электропроводности.

Выводы

Таким образом метод измерения электропроводности потенциально может быть использован в качестве неразрушающего способа контроля карбонизации строительных изделий из сталеплавильного шлака в процессе их производства. Он позволяет оценивать степень завершенности процесса карбонизации и контролировать готовность изделий к эксплуатации.

Список литературы

1. Wang, S.; Wang, M.; Liu, F.; Song, Q.; Deng, Y.; Ye, W.; Ni, J.; Si, X.; Wang, C. A Review on the Carbonation of Steel Slag: Properties, Mechanism, and Application. *Materials* 2024, 17, 2066. <https://doi.org/10.3390/ma17092066>

2. Yuan, J., Chang, J., & Du, X. (2024). A review of research advance on accelerated carbonation of steel slag: Property improvement, utilization, environmental and economic benefits. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2024.101819>.
3. Biava, G., Depero, L., & Bontempi, E. (2024). Accelerated Carbonation of Steel Slag and Their Valorisation in Cement Products: A Review. *Spanish Journal of Soil Science*. <https://doi.org/10.3389/sjss.2024.12908>.
4. Zhu, F., Cui, L., Liu, Y., Zou, L., Hou, J., Li, C., Wu, G., Xu, R., Jiang, B., & Wang, Z. (2023). Experimental Investigation and Mechanism Analysis of Direct Aqueous Mineral Carbonation Using Steel Slag. *Sustainability*. <https://doi.org/10.20944/preprints202310.2023.v1>.
5. Huang, X., Zhang, J., & Zhang, L. (2024). Accelerated carbonation of steel slag: A review of methods, mechanisms and influencing factors. *Construction and Building Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134603>.
6. Romanenko, I. (2022). Carbonized Steel-Smelting Slag Is a Promising Raw Material for the Production of Artificial Concrete. *Materials Research Proceedings*. <https://doi.org/10.21741/9781644901755-5>.
7. Baciocchi, R., Costa, G., Di Gianfilippo, M., Poletti, A., Pomi, R., & Stramazzo, A. (2015). Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 302–313. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.09.016
8. Zhang, N., Deng, G., Liao, W., , H., & Hu, C. (2024). Aqueous carbonation of steel slags: A comparative study on mechanisms. *Cement and Concrete Composites*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105838>.
9. Wu, H., Chang, J., Pan, Z., & Cheng, X. (2010). Effects of Carbonation on Steel Slag Products. *Advanced Materials Research*, 177, 485 - 488. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.177.485>.
10. Металлургические отходы как сырьевой резерв для достижения углеродной нейтральности стройиндустрии. Часть 1. Способность металлургических отходов связывать CO₂ / Н. В. Любомирский, А. С. Бахтин, Т. А. Бахтина [и др.] // Строительные материалы. – 2023. – № 11. – С. 80-94. – DOI 10.31659/0585-430X-2023-819-11-80-94. – EDN FKYXHV.
11. M. Quaghebeur, P. Nielsen, B. Laenen, E. Nguyen, Carbstone: sustainable valorisation technology for fine grained steel slags and CO₂, *Refract. World*, 2 (2010), pp. 75-79
12. Quaghebeur, Mieke & Nielsen, Peter & Ben, Laenen & Nguyen, E. & Mechelen, D.. (2010). Carbstone: Sustainable valorisation technology for fine grained steel slags and CO₂. *Refract. Worldforum*. 2. 75-79.
13. Mikhelkis, Lena & Venkatesh, G.. (2020). Techno-Economic and Partial Environmental Analysis of Carbon Capture and Storage (CCS) and Carbon Capture, Utilization, and Storage (CCU/S): Case Study from Proposed Waste-Fed District- Heating Incinerator in Sweden. *Sustainability*. 12. 5922. 10.3390/su12155922.
14. Quaghebeur, Mieke & Nielsen, Peter & Horckmans, Liesbeth & Mechelen, Dirk. (2015). Accelerated Carbonation of Steel Slag Compacts: Development of High-Strength Construction Materials. *Frontiers in Energy Research*. 3. 10.3389/fenrg.2015.00052.
15. Farahat, R., Eissa, M., Megahed, G., Fathy, A., Abdel-Gawad, S., & El-Deab, M. S. (2019). Effect of EAF Slag Temperature and Composition on its Electrical Conductivity. *ISIJ International*, 59(2), 216–220. doi:10.2355/isijinternational.isijint-2018-507
16. Carbstone Innovation [Электронный ресурс] : офиц. сайт. – URL: <https://www.carbstone.be/en/> (дата обращения: 16.06.2025)

КОМПЬЮТЕРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ И СВОЙСТВ ДОРОЖНОГО БЕТОНА

Белов В.В.¹, Смирнов М.А.²

Тверской государственный технический университет

¹д-р техн. наук, заведующий кафедрой, e-mail: vladim-bel@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-0761-6460

²канд. техн. наук, доцент, e-mail: matiu.sm@yandex.ru

Аннотация. Трудно совместимые требования по высокой пластичности бетонной смеси и высоким эксплуатационным показателям дорожного бетона можно выполнить только на основе научных принципов формирования плотной структуры бетонной матрицы с максимально возможной в производственных условиях упаковкой зерен заполнителя, причем с непрерывной гранулометрией, и применением комплекса добавок – дисперсных тонкомолотых минеральных добавок (микронаполнителей) и химических добавок с пластифицирующим и воздухововлекающим (для создания резервной пористости) действием. Для решения задачи формирования плотной структуры бетонной матрицы с максимально возможной упаковкой зерен заполнителя применялись запатентованные методики и компьютерные программы, разработанные на кафедре ПСК ТвГТУ.

Ключевые слова: армирование на микроуровне, оптимальная гранулометрия, наиплотнейшая упаковка частиц, программное моделирование упаковок.

COMPUTER OPTIMIZATION OF GRAIN COMPOSITION OF AGGREGATES AND PROPERTIES OF ROAD CONCRETE

Belov V.V.¹, Smirnov M.A.²

Tver State Technical University

¹Dr. of Sci. Ec., Head of the Department

²PhD of Sci. Ec., Associate Professor

Annotation. Hard-to-meet requirements for high plasticity of concrete mix and high performance indicators of road concrete can be met only on the basis of scientific principles of formation of dense concrete matrix structure with maximum possible packing of aggregate grains under production conditions, moreover, with continuous granulometry, and using a complex of additives - dispersed fine-ground mineral additives (micro fillers) and chemical additives with plasticizing and air entraining (to create reserve porosity) action. To solve the problem of forming a dense structure of a concrete matrix with the maximum possible packing of aggregate grains, patented methods and computer programs developed at the Department of PSK TvGTU were used.

Keywords: micro level reinforcement, optimal granulometry, tightest particle packing, software package modeling.

Для получения дорожного бетона с повышенной трещиностойкостью и прочностью необходимо создать особо плотную, монолитную структуру [1, 2]. Этого можно достигнуть при выполнении ряда условий, вытекающих из физических основ структурообразования бетона [3]:

- применение оптимального количества высокопрочных цементов и дисперсных наполнителей;
- рациональной гранулометрией и образования микропластических зон;
- предельно низким В/Ц соотношением;

- высоким уровнем заполнения внутренних пор в монолите;
- особо тщательным перемешиванием и уплотнением бетонной смеси;
- созданием наиболее благоприятных условий твердения бетона (уход).

Роль модифицирующих добавок и методы их введения описаны в работах [4–6]. Процессы структурирования и различные теории твердения бетона приведены в работах [7–9].

Целью данной работы являлась разработка оптимального состава дорожного бетона с достаточно высокими качественными показателями (БСТ В25 В_т3,6 W8 F₂200 П4) и использованием нескольких преимущественно местных видов мелкого и крупного заполнителя. При этом в работе заранее ориентировались на применение двух песков с разной крупностью для получения наиболее благоприятной непрерывной гранулометрии: песка крупного ООО «Нерудный» (далее в тексте – песок Торжокский крупный) и песка среднего ООО «Старицкий завод нерудных материалов» (далее в тексте – песок Старицкий средний).

В качестве крупного заполнителя использовались, как варианты, щебень из гравия фракции 5-20 мм Борисовского месторождения ОАО «Селижаровский карьер» (далее в тексте – щебень Борисовский) и щебень гранитный месторождения «Большой массив» производства ООО «Лафарж. Нерудные материалы и бетон» (далее в тексте – щебень гранитный).

Добавками служили дисперсная минеральная добавка – минеральный порошок МП-2 и добавка для бетонов и строительных растворов полифункционального действия «ПФМ-НЛК» (в форме порошка) ООО «Полипласт Новомосковск»).

Определение оптимальных зерновых составов смесей заполнителей производилось расчетно-экспериментальным способом. Предварительный расчет оптимальных пропорций компонентов смеси заполнителей производился с помощью разработанной на кафедре ПСК ТвГТУ и запатентованной компьютерной программы (Патент РФ № 2010617267), позволяющей производить расчет оптимального гранулометрического состава зерновой смеси, включающей до ста исходных компонентов на основе их экспериментально определенных зерновых составов. Метод характеризуется алгоритмом автоматического поиска наилучшего решения, позволяющим уменьшать погрешность вычислений при достижении *n*-го числа удовлетворяющих решений. В математическую основу расчета положено уравнение эталонной кривой Фуллера, которое наиболее точно описывает реальную дисперсную систему с наиболее плотной упаковкой зерен.

В качестве примера использования данной компьютерной программы ниже приведены в виде графиков соответствующих гранулометрических составов расчеты смесей щебня гранитного, песка Старицкого среднего) и песка Торжокского крупного (рис. 1). Скорректированный состав смеси в массовых долях, %, (оптимальная рецептура, отвечающая минимальному расхождению грансостава смеси с эталоном) оказался равным соответственно: 58,21; 20,53; 21,26.

После компьютерного расчета в диапазоне оптимальных пропорций производилась экспериментальная проверка данного состава путем смешивания сухих компонентов и определения насыпной плотности смесей. По максимуму насыпной плотности судили о максимально плотной упаковке зерен заполнителя. В основном результаты экспериментальной проверки были близки к расчетным данным. Некоторые отклонения оптимальных пропорций компонентов связаны с отличиями реальной формы зерен заполнителя от шарообразной, положенной в основу компьютерной программы. Поэтому в дальнейших расчетах составов бетона использовались экспериментально уточненные пропорции компонентов.

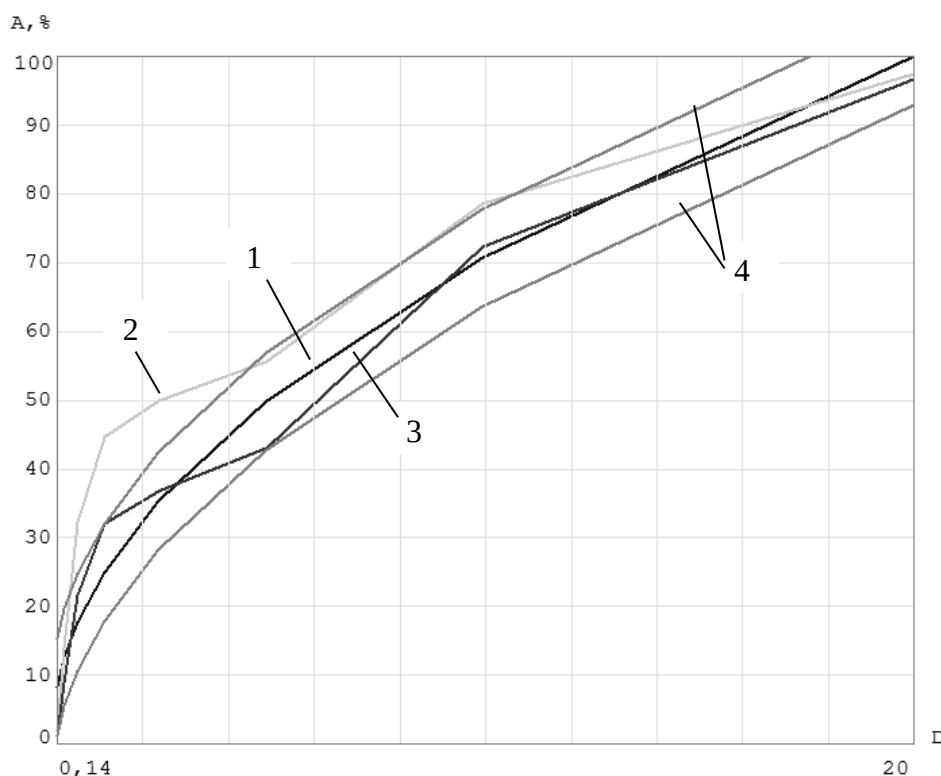


Рисунок 1. Графики гранулометрических составов смесей щебня гранитного, песка Старицкого среднего) и песка Торжокского крупного: 1 – эталонный по Фуллеру, 2 – исходный для расчета (соответственно 45 %, 35 % и 20 %), 3 – скорректированный (оптимальный), 4 – границы заданного интервала отклонений от эталонной кривой (7,07 %).

Ориентировочный состав бетона, рассчитанный по известным методикам, проверялся в лаборатории на опытных замесах объемом 10 дм³. Для этого тщательно перемешивали цемент с сухими навесками песков, минерального порошка и щебня. Растворяли требуемое количество пластификатора в воде затворения и окончательно перемешивали смесь в лабораторном смесителе в течение 3 мин. Затем определяли осадку конуса, которая должна быть в пределах 16–20 см, и в случае необходимости корректировали количество воды и одновременно цемента (с сохранением В/Ц) для получения нужной подвижности. Затем смесь укладывали в предварительно взвешенные формы 10×10×10 см со штыкованием, после чего их опять взвешивали для определения плотности смеси и фактического расхода компонентов.

По такой же методике изготавливали еще два дополнительных состава бетона с варьированием В/Ц $\pm 0,05$.

Из указанных смесей формовали образцы бетона в виде кубов с ребром 100 мм для определения плотности, предела прочности на сжатие и водопоглощения.

С целью ускорения процедур подбора предварительных составов бетона образцы для определения свойств пропаривали по режиму 2+8+остывание при температуре 65 ± 5 °С. Данные режимы твердения практически через сутки позволяют судить о 70 %-ной прочности бетона в нормативном возрасте (28 суток) и структурных характеристиках (водопоглощении, открытой и закрытой пористости), связанных с важнейшими эксплуатационными характеристиками, такими как морозостойкость и водонепроницаемость.

Для определения плотности образцов в сухом состоянии определяли их влажность по кусочкам после их разрушения экспресс-методом на приборе «Элвиз».

В табл. 1 приведены данные по прочности на сжатие и растяжение при изгибе, а также структурным характеристикам бетона и подвижности бетонной смеси для предварительных составов бетона на основе гранитного и Борисовского щебня.

Таблица 1. Пределы прочности на сжатие и изгибе, а также структурные характеристики составов бетона на основе гранитного и Борисовского щебня.

Вид крупного заполнителя	Осадка конуса, см	Плотность затвердевшего бетона в сухом состоянии, кг/м ³	Предел прочности на сжатие $R_{сж}$, МПа	Предел прочности при изгибе $R_{изг}$, МПа	Водопоглощение, %	Отношение закрытой к открытой пористости, %
Щебень гранитный	19	2198	35,1	4,45	6,09	29,6
Щебень Борисовский	17	2219	43,7	4,05	6,06	19,0

Данные табл. 1 показывают требуемые прочностные показатели данных составов с учетом 70 %-ной марочной прочности при ускоренном твердении, а также благоприятные структурные характеристики (отношение закрытой к открытой пористости для них составляет около 20 %, что с двукратным запасом достаточно для размещения замерзающей воды в замкнутых порах). Достаточная резервная пористость для данных составов гарантирует необходимые эксплуатационные показатели данных бетонов.

Результаты испытаний контрольных образцов бетона из опытных замесов, полученных в полупроизводственных условиях, показали, что цель данной работы – разработка оптимальных составов бетонной смеси БСТ В25 В_{об}3,6 П4 F₂₀₀ W8 на основе двух видов щебня для изготовления дорожного бетона – выполнена. При этом проектные классы бетона по прочности на сжатие превышены на три ступени для бетона на основе гранитного щебня и на пять ступеней для бетона на основе Борисовского щебня. Превышение показателей достигнуто и для прочности на растяжение при изгибе. Это оказалось следствием того, что наиболее критичными параметрами бетона являются требования по морозостойкости и водонепроницаемости, и именно они лимитируют составы бетона.

Список литературы

1. Шкода, Г. Г. Оценка влияния некоторых структурообразующих параметров на прочность сталефибробетона при сжатии / Г. Г. Шкода // Технологии бетонов. – 2011. – № 3-4(56-57). – С. 27-29. – EDN TKAWXZ.
2. Усиков, С. А. Некоторые тенденции в технологии высокопрочных бетонов / С. А. Усиков // Международный студенческий строительный форум - 2018 (К 165-летию со дня рождения В.Г. Шухова) : Сборник докладов: в 2-х томах, Белгород, 26 ноября 2018 года / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Том 2. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2018. – С. 329-334. – EDN YVWJXF.
3. Дворкин, Л. И. Расчет состава дорожного цементного бетона с нормированной прочностью и морозостойкостью / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин, Ю. В. Гарницкий // Технологии бетонов. – 2013. – № 1(78). – С. 26-29. – EDN SXLSAT.
4. Савельев, А. А. Роль модифицирующих волокон в формировании структуры цементного камня / А. А. Савельев, А. Ю. Тарасова // Технологии бетонов. – 2011. – № 11-12(64-65). – С. 50-51. – EDN TKANNT.
5. Савельев, А. А. Роль модифицирующих волокон в формировании структуры цементного камня / А. А. Савельев, А. Ю. Тарасова // Технологии бетонов. – 2011. – № 11-12(64-65). – С. 50-51. – EDN TKANNT.
6. Исследование процессов наноструктурирования в мелкозернистых бетонах с добавкой наночастиц диоксида кремния / Б. В. Гусев, И. Н. Минсадров, П. В. Мироевский, Н. С. Трутнев // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2009. – Т. 1, № 3. – С. 8-14. – EDN KYVPZT.
7. Дворкин, Л. И. Развитие теории проектирования составов цементного бетона. Часть 1 / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин // Технологии бетонов. – 2011. – № 11-12(64-65). – С. 64-67. – EDN TKANPR.
8. Пшеничный, Г. Н. О "стадийности" твердения и деструкции цементных систем / Г. Н. Пшеничный // Технологии бетонов. – 2012. – № 3-4(68-69). – С. 55-59. – EDN SXLIXL.
9. Пшеничный, Г. Н. Скачкообразность твердения и деструкция цементных бетонов / Г. Н. Пшеничный // Технологии бетонов. – 2011. – № 1-2(54-55). – С. 37-42. – EDN TJGPYV.

THE POSSIBILITY OF USING UREASE BIOADDITIVES TO INCREASE THE FROST RESISTANCE OF CONCRETE COMPOSITES

Dergunova V.V.¹, Chaplinskaya V.K., Dergunova E.S., Goncharova M.A.

Lipetsk State Technical University
Lipetsk

¹e-mail: dergunova_es@stu.lipetsk.ru

Abstract. The article presents the results of a study of the effect of urease bioadditives on the frost resistance of concrete composites. The use of dietary supplements based on urease bacteria makes it possible to improve the brand of frost resistance, which is associated with the formation of a new phase in the pores of the concrete composite, calcite, which blocks the ingress of water into the sample. This biomineralization application does not allow water at low temperatures to destroy it.

Keywords: cement composites, concretes, frost resistance, strength, bioadditives.

Introduction

Determining the frost resistance of concrete composites, i.e. evaluating its ability to withstand multiple cycles of freezing and thawing, is an extremely urgent task. Frost resistance of concrete composites without significant reduction in strength and other characteristics during operation is the most important parameter that allows determining the durability and reliability of concrete structures in various operating conditions [1-7]. Frost resistance control of concrete and concrete composites is necessary for [1]:

- Construction in regions with harsh climates;
- Construction of facilities exposed to moisture and water;
- Ensuring durability and reliability of structures;
- Choosing the optimal material, because according to the value of frost resistance of concrete, choose the material that best meets the requirements of a specific project and operating conditions.

Thus, determining the frost resistance of concrete is an important step in the design and construction, which ensures the durability, reliability and safety of concrete structures in various operating conditions. However, determining the frost resistance of new compositions of cement composites and concretes is necessary and continues to be an urgent task. The purpose of this work is to determine the frost resistance of biomineralized lightweight concretes. Modification of light concretes with urease bioadditives was carried out according to the procedure described in [2]. The frost resistance of concrete was determined by the first method according to GOST 10060-2012 "Concretes. Methods for determining frost resistance". According to this standard, "the frost resistance of concrete is the ability to withstand repeated freezing and thawing without external signs of destruction (cracks, chips, peeling of the ribs of samples), reduced strength, weight changes and other technical characteristics."

Research methods

Compression samples were made in the form of cubes measuring 150X150x150 mm using Portland cement CEM I 42.5N (manufactured by «SerebryakovCement»). An important point in determining frost resistance is to control the density of samples, since during biomineralization of samples by urease microorganisms, calcites are deposited in the pores of concrete, formed by the interaction of calcium ions with carbon dioxide molecules [8, 9]. Depending on the density of the concrete composite samples, the minimum freezing time is selected to optimize the experiment. Compressive strength tests of concrete samples were carried out on a hydraulic press PGM-500MG4A.

The results and discussion

The results of the strength study of concrete composites are shown in Table 1. Using the results obtained, the following indicators were calculated for the control and main samples: average strength (x_{mean}^n , MPa), standard deviation (σ_n^n , MPa), coefficient of strength variation (V, %). The lower limit of the confidence interval (X_{min}^n , MPa) is also determined for the control and the main samples after freezing and thawing, taking into account the corresponding Student coefficient. The calculation results are shown in Table 2.

Table 1. Results of determining the strength of control and basic samples according to the first method according to GOST 10060-2012.

Sample number in the series	Strength of samples, MPa	
	of control samples	of the main samples
1	58,5	58,5
2	59,3	59,8
3	59,4	59,5
4	58,4	59,4
5	57,9	59,6
6	57,2	59,3
7	-	58,9
8	-	58,7
9	-	58,9
10	-	58,4
11	-	57,9
12	-	57,1

Table 2. Results of calculation of indicators for basic and control samples.

Indicators	Values	
	of control samples	of the main samples
x_{mean}^I , MPa	58,45	-
σ_n^I , MPa	0,94	-
x_{mean}^{II} , MPa	-	58,83
σ_n^{II} , MPa	-	1,03
V, %	1,94	2,11
X_{min}^I , MPa	55,84	-
$0,9 \cdot X_{min}^I$, MPa	51,25	-
X_{min}^{II} , MPa	-	55,97

Based on the results obtained, the following conclusion can be drawn: the samples modified with urease microorganisms withstood more than 55 test cycles according to the first method, which may correspond to the concrete grade F₁₅₀₀.

A sharp increase in the grade of frost resistance is associated with the formation of calcium carbonate sediment in the pores of concrete, which blocks the ingress of water into the sample and prevents moisture from destroying it. Similar results are shown by tests of samples that were subjected to carbonation over a long period of time with the participation of carbon dioxide from the atmosphere [4, 7, 10].

The development of biomineralization technologies will create a new class of environmentally friendly and cost-effective building materials. Further research is aimed at optimizing production processes, increasing the efficiency of microbiological methods, obtaining dry building bioadditives and expanding the field of application of biotechnologies in the construction industry.

Thus, the prospects for using biomineralization for concrete and concrete composites are very promising, opening up opportunities for creating innovative solutions in the field of construction and architecture.

References

1. H. Liu, X. Dai, P. Zhu, X.e Wang, M.g Zong, J. Feng, Acid rain resistance of geopolymer recycled pervious concrete featuring top-bottom interconnected pores under freeze-thaw cycles and fatigue loads, *Journal of Building Engineering*, 2024, V. 96, 110356, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110356>.
2. H. Junjie, D. Cai, Q. Su, H. Yao, R. Fan, Y. Pei, Z. Zhang, J. Luo, Study on frost resistance improvement of foamed concrete used as subgrade filler, *Construction and Building Materials*, 2025, V. 468, 140446, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.140446>.
3. Ch.-S. Shon, A. Abdigaliyev, S. Bagitova, Ch.-W. Chung, D. Kim, Determination of air-void system and modified frost resistance number for freeze-thaw resistance evaluation of ternary blended concrete made of ordinary Portland cement/silica fume/class F fly ash, *Cold Regions Science and Technology*, 2018, V. 155, P. 127-136, <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2018.08.003>.
4. L. Gong, X. Zhao, Y. Bu, T. Xu, X.o Yu, Y. Liang, Research on frost resistance of desert sand + machine-made sand blended concrete and life prediction, *Structures*, Volume 70, 2024, 107875, <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2024.107875>.
5. S. Zhou, C. Wu, J. Li, Y. Shi, M. Luo, K. Guo, Study on the influence of fractal dimension and size effect of coarse aggregate on the frost resistance of hydraulic concrete, *Construction and Building Materials*, 2024, V. 431, 136526, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.136526>.
6. J. Dai, Q. Wang, B. Zhang, Frost resistance and life prediction of equal strength concrete under negative temperature curing, *Construction and Building Materials*, V. 396, 2023, 132278, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132278>.
7. Yu.F. Panchenko, D.A. Panchenko, V.S. Orlov, P.V. Filipenko, V.A. Solonina Frost resistance of silicate bricks. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2024. No.5, pp. 36–41. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-824-5-36-41>
8. M.A. Goncharova, E.S. Dergunova, A.A. Sverdlov, M.A. Sdvizhkov, A.V. Chigasov, Investigation of the effect of urease bioadditives on porosity and water absorption of cement composites. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2024. No. 10, pp. 56–61. (In Russian). <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2024-829-10-56-61>.
9. M.A. Goncharova, E.S. Dergunova Features of the application of the bio-mineralization process to improve the structural and strength properties of concrete. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*. 2023. No. 1–2, pp. 25–31. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2023-810-1-2-25-31>.
10. F. Liu, R. Tang, W. Ma, X. Yuan, Frost Resistance and Meso-deterioration Analysis of Microcapsulated Phase Change Materials Modified Concrete, *Journal of Building Engineering*, 2022, V. 61, 105214, <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105214>.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАБОРА ПРОЧНОСТИ ФОСФОГИПСА

Провоторов А.А., Тарарушкин Е.В.*

Российский университет транспорта (РУТ (МИИТ))

г. Москва, Российская Федерация

*e-mail: evgeny.tararushkin@yandex.ru

Аннотация. Применение фосфогипса при производстве строительных материалов и изделий является перспективным направлением по причинам утилизации многотоннажных отходов химической промышленности и дешевизны минерального вяжущего. В настоящей работе рассмотрены вопросы, связанные с набором прочности во времени образцов гидратированного фосфогипса. При испытаниях применяли образцы фосфогипса из очищенного от редкоземельных металлов исходного фосфогипса, который являлся отходом производства минеральных удобрений. При исследовании были определены химический и фазовый составы как исходного, так и очищенного фосфогипсов. Плотность, прочности на изгиб и сжатие очищенного гидратированного фосфогипса определялись следующие времена: 2 часа, 1, 3, 7, 28, 45 и 60 суток. Показано, что с увеличением времени наблюдается набор прочности фосфогипса, в то время как плотность материала остается постоянной уже после 28 суток.

Ключевые слова: фосфогипс, твердение, средняя плотность, прочность на сжатие

Введение

При производстве строительных материалов широко применяются различные виды природных соединений безводного и водного сернокислого кальция (ангидрит, бассанит и гипс) [1-4]. Так гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) является неотъемлемой составляющей портландцемента, а различные формы ангидрита (CaSO_4) и бассанита ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) активно используют при производстве штукатурных смесей и гипсокартонных листов [1-4]. В то же время актуальна проблема накопления многотоннажных гипсовых отходов (фосфогипса), которые возникают при производстве минеральных удобрений из фосфоритов [5]. Мировое ежегодное накопление фосфогипса (ФГ) оценивается в 100-300 млн. тонн в год [6]. Проблема утилизации ФГ стоит остро и одним из способов утилизации является применение в сфере строительства ФГ, в частности, при производстве строительных материалов и изделий [7, 8]. Однако, широкому применению ФГ препятствует нестабильность химического и фазового составов минерального вяжущего, а также наличие примесей в его составе (например, фосфорных соединений).

В настоящей работе исследуются кинетика набора прочности на сжатие для образцов ФГ очищенного от редкоземельных металлов. Прочность на сжатие и другие характеристики (удельная поверхность, сроки схватывания, средняя плотность материала) определялись в соответствии с требованиями нормативных документов (например, ГОСТ 23789-2018 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний»). Также проведены физико-химические исследования для определения химического и фазового составов ФГ.

Материалы и методы

В настоящей работе исследовались образцы ФГ подвергнутые комплексной очистки исходного ФГ (ИФГ) от редкоземельных металлов. ИФГ являлся отходом производства минеральных удобрений на заводе АО «ВМУ».

Определение концентрации основных оксидов и некоторых микроэлементов в исследуемых пробах очищенного ФГ было выполнено методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на рентгенофлуорисцентном вакуумном спектрометре последовательного действия Axiosm AX фирмы PANalytical (Нидерланды). Определение

потери массы при прокаливании (ППП) было выполнено по методике НСАМ ВИМС 118-Х при температуре 1000 °С из проб ФГ, высушенных до постоянной массы при температуре 105 °С.

Рентгенодифракционный анализ проб ФГ проводился при помощи рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV фирмы Rigaku (Япония). Рабочий режим — 40 кВ, 40 мА, Cu K α излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений — 3-80° 2 θ , шаг по углу сканирования 0.02° 2 θ , фиксированная система фокусирующих щелей. Определение минерального состава ФГ выполнялось путем сравнения экспериментальных и эталонных спектров из базы данных PDF-2 с использованием программного комплекса Jade 6.5 от компании MDI. Количественный минеральный состав определялся методом полнопрофильной обработки рентгеновских дифракционных картин от неориентированных препаратов с использованием метода Ритвельда.

Определение удельной поверхности ФГ проводилось на приборе ПСХ-10 (Россия). Истинная плотность ФГ определялась заранее с помощью пикнометра. Определение нормальной густоты и сроков схватывания ФГ теста, а также механических характеристик (прочность на сжатие и прочность на изгиб) затвердевшего ФГ выполнялось согласно ГОСТ 23789-2018.

Результаты

В Таблице 1 приведены основные оксидные соединения негидратированного исходного и очищенных образцов ФГ. Как видно после очистки количество ППП в очищенном ФГ снилось, что указывает на удаление редкоземельных металлов. В образцах же очищенного ФГ преобладают оксиды кальция и серы в общей сумме до 86.8%. Потеря массы при прокаливании составляет до 7.43%. Также нужно отметить наличие щелочных металлов до 0.31% и оксидов алюминия и кремния до 0.52%, что указывает на наличие в исходном сырье небольшой концентрации алюмосиликатов. Количество оксида стронция составляет 1.89%. Наличие Sr объясняется его присутствием в природном фторид-фосфате кальция, который применяют при производстве фосфорных удобрений [9]. Количество же примесей фосфорных соединений составляет 0.97%.

Таблица 1. Химический состав ФГ (масс.%).

Образец	ППП*	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂
И	21.22	0.24	0.04	0.13	0.42	0.07	29.58	0.156
О	7.43	0.24	0.03	0.14	0.38	0.07	35.11	0.148

Образец	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SrO	ZrO ₂	BaO
И	<0.005	0.124	0.884	44.05	1.58	0.095	0.049
О	<0.005	0.095	0.972	51.69	1.89	0.096	0.056

*Потеря массы при прокаливании при температуре 1050°С

На Рис. 1 и Таблице 2 представлены результаты рентгенографического анализа пробы очищенного ФГ. Как видно основной фазой в ФГ является минерал бассанит (CaSO₄·0.5H₂O) в виде β -полугидрата. Содержание безводного и дигидрата сульфатов кальция (ангидрит и гипс соответственно) примерно одинаково. Анализ также показывает наличие незначительное содержание песка (кварц) и фосфатных соединений (α -CaP₂O₆ и апатит). Последние фазы как раз подтверждают присутствие в ФГ различных соединений фосфора. Но всё же в силу малых концентраций фосфорных соединений достоверно определить конкретную фазу затруднительно, особенно касаясь минерала апатит.

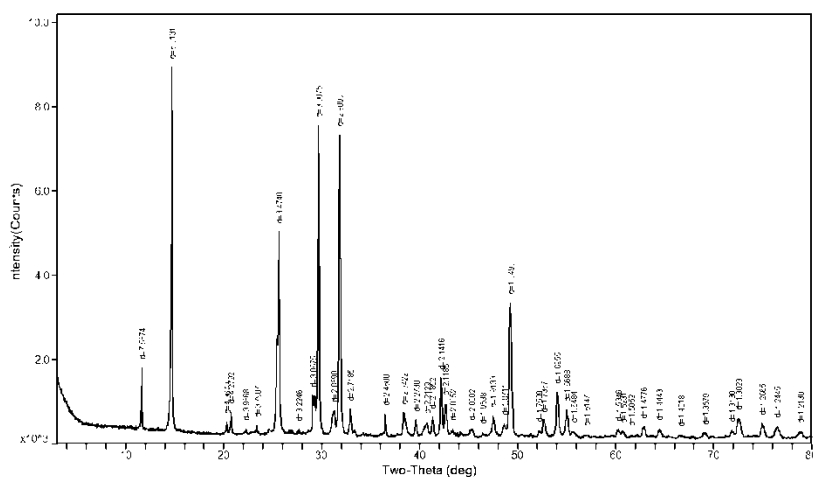


Рисунок 1. Рентгенограмма негидратированного ФГ.

Таблица 2. Фазовый состав ФГ (масс.%).

Гипс	Бассанит	Ангидрит	Кварц	α -CaP ₂ O ₆	Апатит
4.7	85.8	5.7	0.6	2.7	0.5

Перед испытаниями на прочность ФГ были определены удельная поверхность минерального вяжущего, которая составила 4276 см²/г, и сроки схватывания фосфогипсового теста. Начало схватывания фосфогипсового теста составило 8 минут, а конец схватывания составил 12 минут при величина водопосфогипсового отношения (В/ФГ) 0.41. В/ФГ подбирались с учетом нормативных реологических свойств фосфогипсового теста (нормативный диаметр расплава теста для гипсовых вяжущих по ГОСТ 23789—2018 – 180±5 мм).

На Рис. 2 показаны результаты измерения средней плотности образцов ФГ при различных временах. Плотность образцов ФГ после 2 часов испытаний составляет 1773 кг/м³. С течением времени плотность затвердевшего ФГ снижается. Наибольшее снижение плотности (с 1707 до 1563 кг/м³) наблюдается с 1 до 7 суток, что связано с испарением лишней воды затворения. Как известно для полной гидратации полугидрата сульфата кальция необходимо 18.6 % воды затворения [1]. В то время как в настоящем исследовании количество воды больше. После 7 суток плотность образцов также снижается, но не так сильно. К 60 суткам средняя плотность ФГ составляет 1508 кг/м³.

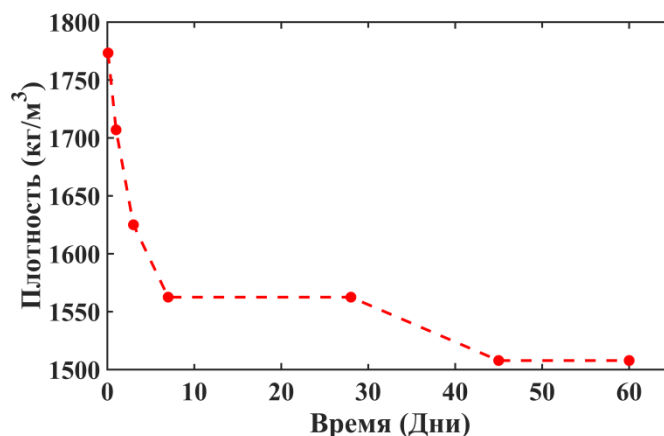


Рисунок 2. Изменение средней плотности образцов ФГ во времени.

На примере исследования кинетики набора прочности цементно-песчаного раствора показано, что кривые набора прочности дают возможность получать полезную информацию

о процессе твердения минерального вяжущего [10]. На Рис. 3 показаны результаты прочности на сжатие для образцов ФГ для различных времен. С увеличением времени наблюдается рост прочности на сжатие. При этом можно выделить два этапа набора прочности: первый этап – наиболее интенсивный набор прочности с 1 до 7 суток; второй этап – менее интенсивный набор прочности с 7 до 60 суток. Интенсивный набор прочности с 1 до 7 суток связан не только с гидратацией полугидрата сульфата кальция, но также и с испарением воды, что было уже указано выше при анализе изменения средней плотности материала. Для второго этапа набора прочности ФГ (7-60 суток) изначально характерны флуктуации прочности. Однако на 60 сутки наблюдается все-таки прирост прочности. По всей видимости, данный характер набора прочности можно объяснить за счет наличия фосфорных соединений в составе ФГ, которые также принимают участие в процессах твердения ФГ.

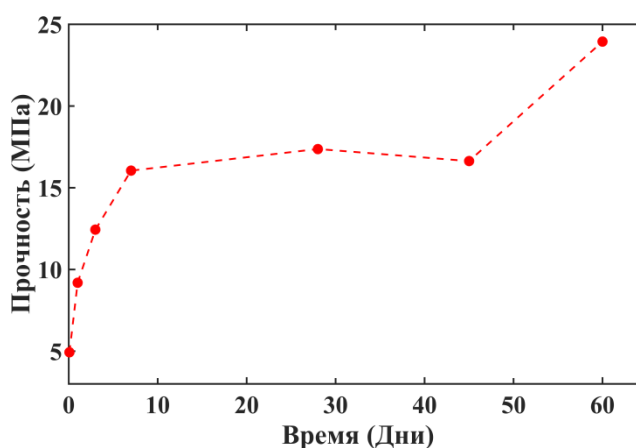


Рисунок 3. Изменение средней плотности образцов ФГ во времени.

Заключение

В результате исследования определены химический и фазовый составы фосфогипса очищенного от редкоземельных металлов. Показано, в составе фосфогипса присутствуют фосфорные соединения. Для фосфогипса определены также значения его удельной поверхности, начало и конца схватывания. Для исследования процесса твердения фосфогипса получены кривые набора прочности на сжатие и изменения средней плотности во времени. Показано, что наиболее интенсивно плотность материала снижается в первые семь суток. В последующие дни наблюдается незначительное уменьшение плотности материала. Для первых семи суток также характерен наиболее интенсивный рост прочности на сжатие. Но при этом на более поздних сроках наблюдается также прирост прочности на сжатие. Данные исследования подтверждают влияние фосфорных примесей в фосфогипсе на процессы его твердения.

Список литературы

1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник / под общей ред. А. В. Ферронской.— М.: Издательство АСВ, 2004.— 488 с.
2. Соколова, Ю.А. Эффективные композиционные материалы на основе низкомарочного строительного гипса / Ю.А. Соколова, И.В. Морева.— М.: ООО «Русайнс», 2024.— 332 с.
3. Гипс и материалы на его основе / А. Г. Губская [и др.].— Минск: Стринко, 2009.— 184 с.
4. Бурьянов, А.Ф. Гипс, его исследование и применение - от П.П. Будникова до наших дней / А.Ф. Бурьянов // Строительные материалы. — 2005.— №. 9.— С. 40–44.
5. Phosphogypsum circular economy considerations: a critical review from more than 65 storage sites worldwide / E. Bilal [et al.] // Journal of Cleaner Production.— 2023.— V. 414.— 137561. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137561>
6. Effect of HPO_4^{2-} and brushite on gypsum reactivity and implications for utilization of phosphogypsum in plaster production / H. Bellefqih [et al.] // Journal of Cleaner Production.— 2024.— V. 451.— 142013. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142013>

7. Соболев, Ю.Б. Новые технологические подходы в производстве искусственного гипсового камня из фосфогипса / Ю.Б. Соболев, А.М. Абрамов, Э.В. Полумиев // Строительные материалы. — 2022.— №. 8.— С. 31–35. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-805-8-31-35>
8. Алфимова, Н.И. Использование фосфогипса как сырья для производства многокомпонентных вяжущих и сульфоалюминатных цементов / Н.И. Алфимова, К.М. Левицкая, А.Ф. Бурьянов // Региональная архитектура и строительство. — 2024.— №. 2(59).— С. 30–46. https://doi.org/10.54734/20722958_2024_2_30.
9. Rutherford, P. M. Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product / P. M. Rutherford, M. J. Dudas, J. M. Arocena // Science of The Total Environment.— 1996.— V.180(3).— P. 201–209. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04939-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04939-8).
10. Tararushkin, E. V. Daily strength testing of the Portland cement mortars / E. V. Tararushkin, T. N. Shchelokova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.— 2020.— V. 862.— 022031. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/862/2/022031>.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КРОВЕЛЬНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

Артеменко С.О.

НИУ МГСУ
аспирант кафедры Строительного материаловедения
г. Москва

Аннотация. Использование систем изоляции, основанное на применении эффективных теплоизоляционных материалов, позволяют повысить как энергетическую эффективность конструктивных решений, так и эксплуатационную стойкость изоляционных оболочек, так и снизить отрицательную нагрузку на окружающую среду. Целью исследований являлась разработка легких минераловатных теплоизоляционных материалов на малоэнергоемком связующем. В результате разработаны основы методики выбора параметров технологии и рецептур связующего на основе модифицированного эпоксидного вяжущего; на основе цифровых методов получены оптимизационные решения.

Ключевые слова: минераловатная плита, эпоксидное связующее, модификаторы, цифровая оптимизация

Введение

Энергетическая эффективность систем строительной теплоизоляции является комплексной характеристикой, включающей затраты энергии на изготовление изделий, их монтаж в строительные конструкции, соблюдение сроков безремонтной эксплуатации этих конструкций, а также минимизация отрицательных воздействий на окружающую среду [1-3].

В этом отношении системы изоляции скатной кровли характеризуются рядом особенностей. Во-первых, с точки зрения пожарной безопасности является важным применение негорючих теплоизоляционных материалов в основном — это изделия на основе каменной или стеклянной ваты на фенольном связующем. Во-вторых, с учетом того, что теплоизоляция укладывается между стропилами и не подвергается механическим сжимающим нагрузкам используют плиты средней плотностью, не превышающей 70 кг/м^3 . Это позволяет экономить материальные затраты, сохранять низкую теплопроводность изоляционной оболочки, а также оптимизировать нагрузку на кровельные системы.

Теплоизоляционный слой подвергается значительным температурно-влажностным воздействиям и может разрушаться, ухудшая теплотехнические показатели изоляционной оболочки.

Целью исследований являлась разработка состава и технологии легких минераловатных теплоизоляционных материалов на малоэнергоемком связующем.

Методология исследований и полученные результаты

Основой исследований являлись цифровые методы, включающие математическое планирование эксперимента, статистическую обработку его результатов и аналитическую оптимизацию. За основу было принято эпоксидное связующее, модифицированное пластификатором и латентным компонентом, регулирующим температуру и сроки отверждения [4, 5]. Полученные статистические полиномы, посредством их графической интерпретации были преобразованы в номограмму (рис. 1), состоящую из двух секторов (для прочности при сжатии и прочности клеевого соединения), которая стала основой методики оптимизации.

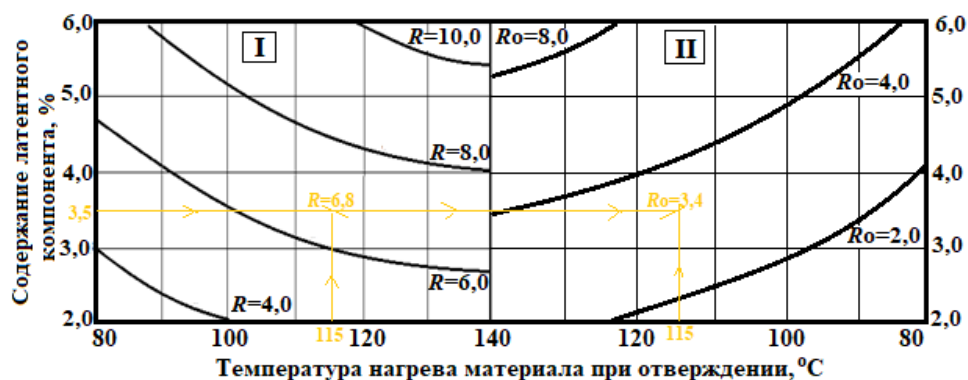
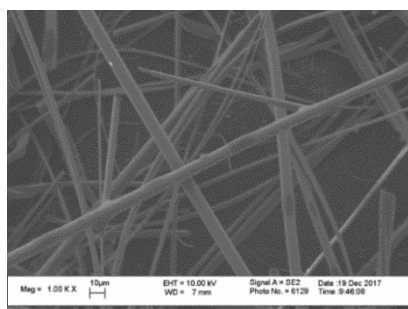
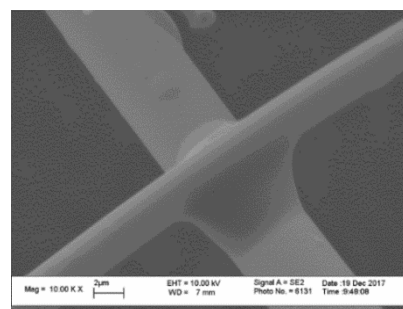


Рисунок 1. Номограмма для прогностического определения характеристик связующего от варьируемых факторов при оптимальном расходе связующего 3,75%.

Пример решения прогностической задачи (по прогнозированию свойств) проставлен на рис. 2. Оператор задает содержание латентного компонента (в рассматриваемом примере Слк = 3,5% к массе связующего) и желательную температуру тепловой обработки (в примере $t = 115$ °С). В секторах I и II проводим прямую из точки Слк = 3,5% параллельную оси абсцисс. В секторе I проводим прямую из точки $t = 115$ °С параллельную оси ординат и на пересечение получаем значение прочности контакта $R = 6,8$ МПа. Аналогично в секторе II получаем значение прочности при сжатии $Ro = 3,4$ МПа.



а



б

Рисунок 2. Структура минераловатного слоя:
а – общий план; б – крупный план контакта ожидаемого случая.

Минераловатный ковёр является характерным примером хаотической структуры, стабилизированной как во времени, так и относительно своих характерных параметров. Структура волокнистой основы минераловатного ковра (на основе базальтового волокна, стеклянной или каменной ваты) характеризуется значительной длиной волокон и их интенсивным переплетением (рис. 2). Свойства изделий (в основном плит и матов) зависят от свойств этого ковра, а также от типа используемого связующего. Пожарная безопасность этих изделий оценивается по содержанию синтетического связующего и степени переплетения волокон в изделии.

Заключение

Изделия на основе минеральных волокон, и, в частности изделия на основе каменной ваты, положительно зарекомендовали себя в различных системах изоляции строительных конструкций. Преимуществами изделий на основе каменной ваты является их негорючесть, низкая средняя плотность и теплопроводность. При этом использование фенологосодержащего связующего отрицательно сказывается как на эксплуатационной стойкости изделий, так и создаёт дополнительную нагрузку на окружающую среду.

Является перспективным использование эпоксидных модифицированных композиций, отверждающихся при температурах до 150 °С, в том числе и с применением в качестве катализатора и пластификатора латентных компонентов.

Список литературы

1. Жук П.М., Жуков А.Д. Нормативная правовая база экологической оценки строительных материалов: перспективы совершенствования // Экология и промышленность России. 2018. Т.22, №4, С. 52–57. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-4-52-57.
2. Zhukov A., Bobrova E., Medvedev A., Ushakov N., Beniya D., Poserenin Modelling of Technology of Mineral Wool Products // EMMFT 2018. EMMFT-2018. Advances in Intelligent Systems and Computing, vol 983. Springer, Cham. pp. 828-838. DOI: 10.1007/978-3-030-19868-8_81
3. Aleksey Zhukov, Andrey Medvedev, Alexey Poserenin and Boris Efimov. Ecological and energy efficiency of insulating systems 03070 // E3S Web of Conferences. Volume 135 (2019) (ITESE-2019). DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201913503070>
4. Kazbek Ivanov and Boris Efimov Modeling of the structure and properties of a mineral wool cylinders. / MATEC Web of Conferences. Vol. 298 (2019) IC-MTMTE 2019. Published online: 18 November 2019. DOI: <https://doi.org/10.1051/matecconf/201929800096>
5. Р.Р. Мухаметов, А.П. Петрова. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) //Авиационные материалы и технологии. №3 (56) 2019. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58. С.48-56.

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЕМ И НАБОРОМ ПРОЧНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИТОВ

Пузатова А.В.

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта
г. Калининград, Россия

Аннотация. В рамках данной работы определена кинетика набора прочности цементного композита, модифицированного механической активацией цемента и песка, на начальном этапе набора прочности, а также в возрасте 1, 3, 7 и 28 суток. Проведены калориметрические исследования тепловыделения механоактивированной цементно-песчаной композиции. Получены параметры уравнений, описывающих кинетику набора прочности и кинетику тепловыделения, а также кинетику усредненной степени гидратации. Коэффициент корреляции для экспериментальных значений степени гидратации по данным тепловыделения и набора прочности составляет 0,9920, следовательно, имеется высокая корреляция между тепловыделением и набором прочности цементных композитов, модифицированных механической активацией цементно-песчаной композиции.

Ключевые слова: цемент, тепловыделение, набор прочности, механическая активация, цементно-песчаная композиция.

Введение

Как известно, тепловыделение бетона и набор прочности связаны друг с другом [1-3] – чем быстрее происходит процесс гидратации с выделением тепла, тем интенсивнее становится рост кристаллогидратов, формирующих прочную структуру цементного камня и всего композита. Степень гидратации α_t , связанную со скоростью реакции, можно определить на основании механических и физических свойств, представленных кинетикой набора прочности и кинетикой тепловыделения:

$$\alpha_t = \frac{R_t}{R_{28}} = \frac{Q_t}{Q_{max}}$$

где t – время твердения, сут;

R_t – прочность в возрасте t , МПа;

R_{28} – прочность в возрасте 28 суток, МПа;

Q_t – значение интегрального тепловыделения в момент времени t , Дж/г;

Q_{max} – максимальное значение тепловыделения цемента в возрасте 28 суток, Дж/г.

С целью описания кинетики тепловыделения, связанной с кинетикой набора прочности, в [4, 5] используется уравнение по EN 1992-1-1:

$$\frac{R_t}{R_{28}} = \frac{Q_t}{Q_{max}} = \exp\left(k \cdot \left(1 - \left(\frac{28}{t}\right)^d\right)\right), \quad (1)$$

где k, d – параметры уравнения.

Свойства цементных композитов зависят от многих факторов, таких как: фазовый состав вяжущего, количество воды затвердения, условия хранения исходных материалов, условия твердения и пр. Значимым фактором является состояние поверхности зерен цемента и их размер. Известно, что цемент обладает наибольшей химической активностью сразу после изготовления, и эта активность снижается с течением времени. Для того, чтобы повысить реакционную способность вяжущего существуют методы его активации, самым

распространенным среди которых является механическая активация. При механической активации происходит образование свежей развитой и химически активной поверхности частиц за счет разрушения зерен и высвобождения внутренней энергии. Таким образом, механическая активация цемента способствует повышению скорости реакции гидратации и изменению степени гидратации на ранних этапах твердения.

На основании проведенных ранее экспериментов разработана механоактивированная цементно-песчаная композиция (ЦПК), эффективность которой в производстве цементных композитов доказана [6]. Показано, что предварительная совместная механическая активация сухих компонентов (цемента и песка), входящих в состав бетонной смеси, повышает начальную прочность композита более чем в 2 раза, улучшает реологические характеристики смеси и сокращает сроки схватывания. Корреляция между тепловыделением и набором прочности цементных композитов, модифицированных механической активацией, на данный момент мало изучена и является актуальной задачей.

В соответствии с вышеизложенным, целью данной работы является исследование корреляции кинетики степени гидратации по данным тепловыделения и набора прочности композитов, модифицированных механической активацией цементно-песчаной композиции.

Материалы и методы

Исследуемая механоактивированная композиция состоит из цемента и песка с отношением по массе 1:2,14. Использовался портландцемент Евроцем 500 супер, ЦЕМ I 42,5Н, производитель ООО «Петербург цемент», Россия. Песок строительный, фракционный состав: 70% – фракция 2,5-1,25 мм, 30% – фракция 0,63-0,315 мм. Механическая активация проводилась в лабораторной шаровой мельнице Retsch Emax, предназначенной для сверхбыстрого и сверхтонкого измельчения. Режим активации – 5 минут при скорости 1000 об/мин. Удельная поверхность механоактивированной композиции составляет 3690,8 см²/г [6].

Исследование набора прочности проводилось на образцах-кубиках размерами 20х20х20 мм. Для отслеживания развития начальной прочности и влияния механической активации компонентов на формирование структуры, были измерены прочностные характеристики композитов в первые 0,5-1,5 часов твердения, состав композита описан в [7]. Далее набор прочности отслеживался в характерные для цементных композитов сроки – 1, 3, 7 и 28 суток, образцы изготавливались исходя из следующего состава по массе: активированная ЦПК:вода= 1:0,87.

Был произведен калориметрический анализ механоактивированной ЦПК в соответствии с ГОСТ 310.5-88 «Цементы. Метод определения тепловыделения» с использованием калориметра ТАМ Air. Принцип работы калориметра заключается в сравнении с последующим фиксированием скорости теплового потока исследуемого образца с эталоном сравнения, представленным инертным материалом. В каждую ампулу помещалось 6 грамм исследуемой механоактивированной ЦПК и 3 грамма воды. За эталон сравнения принят кварцевый песок массой 21 грамм, выбранной исходя из эквивалентности теплоемкости исследуемого состава и образца сравнения. Длительность эксперимента составляла 144 часа. Исследование тепловыделения производилось на 4 образцах механоактивированной ЦПК и, для адекватной оценки полученных данных проведена статистическая обработка результатов эксперимента. В исследуемой механоактивированной композиции тепловыделением при смешивании с водой обладает только цемент (как реагирующее вещество), соответственно, полученные значения интегрального тепловыделения смеси были пересчитаны на 1 грамм цемента.

Результаты исследования

В таблице 1 представлены данные по набору прочности образцов модифицированных композитов в первые 0,5-1,5 часа твердения, а также на более поздних сроках – 24, 72 и 168 часов, что соответствует 1, 3 и 7 суткам набора прочности. Получены значения прочности

образцов в возрасте 28 суток, что составило $R_{28}=37,42$ МПа. Посчитаны значения степени гидратации $\alpha_t = R_t/R_{28}$ через кинетику набора прочности.

Таблица 1. Показатели кинетики набора прочности модифицированных композитов.

t, ч	R_t , МПа	R_t/R_{28}	t, ч	R_t , МПа	R_t/R_{28}
0,5	0,25	0,008	1,5	0,59	0,423
0,75	0,32	0,024	24	13,17	0,509
1,00	0,42	0,059	72	22,67	0,568
1,25	0,46	0,112	168	27,92	0,610

Значения набора прочности композита с активированной ЦПК представляют средние значения для 3 образцов. Была проведена статистическая обработка полученных данных, среднее значение коэффициента вариации по всему массиву данных составляет $V_{c(R)}=8,04\%$, что для прочностных показателей цементных композитов является допустимым значением.

Результатом проведения калориметрического анализа исследуемых образцов стал набор данных теплового потока, на основании которых получены данные интегрального тепловыделения, подлежащие дальнейшей обработке. Так как наиболее активное тепловыделение исследуемых систем происходит первые 24 часа, для дальнейших исследований отобраны значения интегрального тепловыделения с шагом 2 часа – первые сутки, затем с шагом 12 часов – в возрасте 2-6 суток. В таблице 1 представлены значения интегрального тепловыделения механоактивированной ЦПК, пересчитанные значения тепловыделения на 1 г цемента и значения относительного тепловыделения, полученные делением значений тепловыделения в момент времени t на максимальное значение тепловыделения цемента в возрасте 28 суток. Значение максимального тепловыделения цемента ЦЕМ I 42,5 Н (М500) в соответствии с СП 41.13330.2012 составляет $Q_{\max}=385$ Дж/г (кДж/кг).

Таблица 2. Показатели тепловыделения механоактивированной ЦПК.

t, ч	Q_t , Дж/г	$Q_{\text{отн.ЦЕМ}}$, Дж/г	$Q_t/Q_{\max}$	t, ч	Q_t , Дж/г	$Q_{\text{отн.ЦЕМ}}$, Дж/г	$Q_t/Q_{\max}$
2	0,951	2,988	0,008	24	51,834	162,758	0,423
4	2,976	9,346	0,024	36	62,415	195,984	0,509
6	7,246	22,752	0,059	48	69,605	218,560	0,568
8	13,692	42,993	0,112	60	74,738	234,677	0,610
10	20,969	65,843	0,171	72	78,786	247,387	0,643
12	28,257	88,728	0,230	84	82,000	257,481	0,669
14	34,909	109,613	0,285	96	84,320	264,763	0,688
16	39,881	125,226	0,325	108	85,911	269,761	0,701
18	43,712	137,257	0,357	120	87,000	273,180	0,710
20	46,847	147,100	0,382	132	87,781	275,631	0,716
22	49,511	155,465	0,404	144	88,318	277,317	0,720

Значения интегрального тепловыделения активированной ЦПК представляют средние значения для 4 образцов. Была проведена статистическая обработка данных интегрального тепловыделения для каждого момента времени, среднее значение коэффициента вариации для всего массива данных составляет $V_{c(Q)}=1,18\%$.

Значение интегрального тепловыделения в возрасте 168 часов получено экстраполированием и составило 281 Дж/г, значение относительного тепловыделения в этот момент времени составило $Q_{168}/Q_{\max}=0,730$.

На рисунке 1 показаны графики кинетики степени гидратации, полученные на основе данных набора прочности и интегрального тепловыделения цементных композитов,

модифицированных механической активацией цементно-песчаной композиции. Кривые построены по данным относительного набора прочности и относительного тепловыделения, полученных экспериментальным способом, и теоретических значений, полученных расчетным способом с использованием уравнения ф. (1). Дополнительно построена кривая среднего значения степени гидратации (Среднее α_t), полученная усреднением значений степени гидратации по данным тепловыделения и набора прочности. Усреднение для получения кривой средних значений производилось для 4 показателей степени гидратации в возрасте 24, 72 и 168 часов, средний показатель точности ε составил 2,87%.

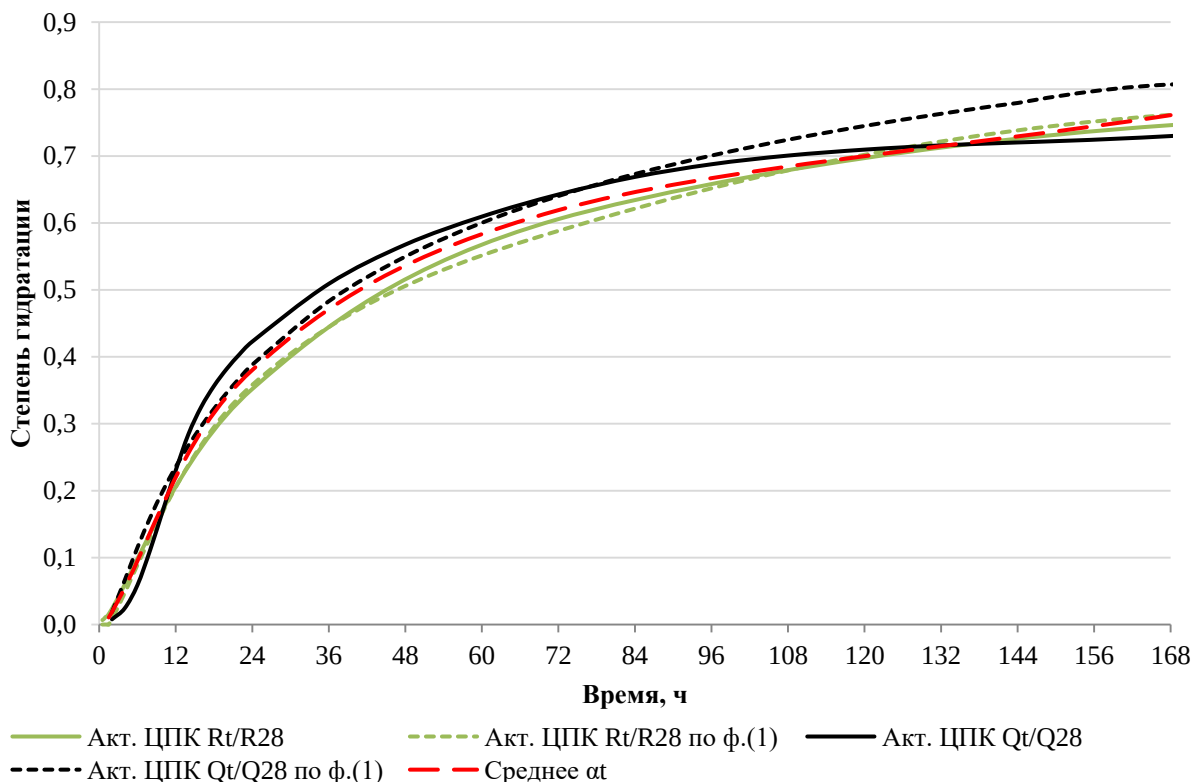


Рисунок 1. Экспериментальные и расчетные значения кинетики степени гидратации по данным тепловыделения и набора прочности.

Параметры уравнений ф. (1) для представленных на рисунке 1 результатов приведены в таблице 3, где также приведено сравнение полученных значений параметров с данными других исследователей.

Таблица 3. Параметры уравнения кинетики степени гидратации.

Уравнение	$\frac{R_t}{R_{28}} = \exp(k \cdot (1 - (\frac{28}{t})^d))$		$\frac{Q_t}{Q_{28}} = \exp(k \cdot (1 - (\frac{28}{t})^d))$		Среднее α_t	
Свойство	Набор прочности		Тепловыделение		Средняя степень гидратации	
Параметр	k	d	k	d	k	d
Расч. для акт. ЦПК	0,25	0,50	0,20	0,52	0,23	0,51
Г.В. Несветаев и др. для ЦЕМ I 42,5 Н [4, 5]	0,25-0,43	0,50	0,16-0,21	0,46-0,51	-	-

По графикам на рис.1 можно отметить схожесть форм кривых изменения степени гидратации, как по данным тепловыделения, так и по данным набора прочности. Коэффициент корреляции для экспериментальных значений степени гидратации по данным тепловыделения и набора прочности составляет 0,9920, что говорит о высокой корреляции между полученными значениями.

Обсуждения и заключения

В результате проведенных исследований получены значения степени гидратации по данным кинетики набора прочности и интегрального тепловыделения для механоактивированной цементно-песчаной композиции. Получены параметры уравнений, описывающих кинетику набора прочности и кинетику тепловыделения, а также кинетику усредненной степени гидратации. Коэффициент корреляции для экспериментальных значений степени гидратации по данным тепловыделения и набора прочности составляет 0,9920. Можно сделать вывод о высокой корреляции между тепловыделением и набором прочности цементных композитов, модифицированных механической активацией цементно-песчаной композиции.

Список литературы

1. Адамцевич А.О., Пашкевич С.А., Пустовгар А.П. Использование калориметрии для прогнозирования роста прочности цементных систем ускоренного твердения // Инженерно-строительный журнал. 2013. № 3(38). С. 36–42.
2. Термокинетические исследования в системе "цемент-микрокремнезем-суперпластификатор-вода" / В. А. Лотов, Ю. С. Саркисов, Н. П. Горленко, О. А. Зубкова // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т. 28, № 2. – С. 42-49.
3. Котов, С. В. Высокоэффективные интенсификаторы помола для измельчения портландцемента с минеральными добавками / С. В. Котов, С. П. Сивков // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20, № 4. – С. 16-20.
4. Nesvetaev, G. Autogenous shrinkage and early cracking of massive foundation slabs / G. Nesvetaev, Yu. Koryanova, B. Yazyev // Magazine of Civil Engineering. – 2024. – Vol. 17, No. 6(130). – P. 13005.
5. Несветаев, Г. В. Учет влияния добавок на тепловыделение бетона с целью предотвращения раннего трещинообразования массивных монолитных конструкций / Г. В. Несветаев, Ю. И. Корянова, В. В. Шуть // Вестник евразийской науки. – 2024. – Т. 16. – № 6.
6. Пузатова, А.В. Оценка эффективности механической активации исходных компонентов композиционного материала на основе цемента / А.В. Пузатова, М.А. Дмитриева, В.Н. Лейцин // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2024. – № 4(61). – С. 3-17.
7. Sharanova, A.V. Formation of the properties of nano-modified concretes / A.V. Sharanova, M.A. Dmitrieva, A.A. Zakharov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: III International Conference of Young Scientists on Contemporary Problems of Materials and Constructions, Ulan-Ude, August 24-28, 2019. – Ulan-Ude: Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 012001.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОЗВЕДЕНИЯ АРОЧНЫХ БЫСТРОВОЗВОДИМЫХ МОСТОВЫХ СООРУЖЕНИЙ

Евдокимов А.А.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» – ВИАМ
Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, 17

Аннотация. Статья посвящена рассмотрению технологий, примененных при строительстве быстровозводимого арочного автомобильного моста из композиционных материалов, а также основных этапов его строительства. Мост, построенный по данной технологии в районном поселении Языково Ульяновской области, имеет длину пролета 11,98 м, выдерживает нагрузку до 100 тонн, не требует капитальных вложений долгое время, способен выдерживать воздействие открытого пламени в течение более 10 минут и постоянно контролируется системой мониторинга с применением волоконно-оптических датчиков деформации и температуры.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, арочный мост, огнезащитный материал, волоконно-оптический датчик, волоконная брэгговская решетка.

Введение

В настоящее время на территории России существует огромное количество мостов через малые реки, которые находятся в аварийном состоянии и требующие ремонта или реконструкции. Решение этой проблемы требует продуманного и взвешенного подхода, учитывая достаточно сложную экономическую ситуацию в стране: максимальное сокращение издержек на производство комплектующих элементов и стоимости готового мостового сооружения при увеличении сроков полезного использования и межремонтного интервала. Для решения данной проблемы в НИЦ «Курчатовский институт» -ВИАМ совместно с АО «НИИГрафит» впервые в России была разработана технология строительства быстровозводимых автомобильных арочных мостов с использованием полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения на основе стеклянных и углеродных армирующих волокнистых наполнителей, позволяющая изготавливать составные элементы для строительства в непосредственной близости от строящегося моста, тем самым свести транспортно-логистические издержки фактически к нулю. Кроме того, применение ПКМ нового поколения позволяет увеличить срок полезного использования мостового сооружения свыше 50 лет [1].

Основными несущими конструкциями такого рода сооружений являются арочные элементы, изготавливаемые с применением преформ на основе углеродного волокна. Арочные элементы из углепластика (УП) – полые конструкции, являющиеся несъемной внешней опалубкой для бетонной смеси, которая посредством насоса нагнетается внутрь арочных элементов. Таким образом, создается конструкция, способная воспринимать максимально возможные сжимающие нагрузки за счет создаваемого в бетоне оболочкой из УП пространственно-напряженного состояния, так называемого эффекта «обоймы», приводящего к повышению несущей способности бетонного ядра, т.е. увеличению разрушающей нагрузки без увеличения площади сечения (рисунок 1) [2].

На основании поведённого анализа литературы по этому вопросу были определены приоритетные задачи для решения поставленной цели:

- разработка ПКМ и технологий изготовления несущих конструкций из них, применяемых для изготовления составных частей мостовых конструкций (арочных элементов и профилированного настила), достаточно прочных, чтобы выдержать статические и динамические нагрузки, и, в то же время, легких, чтобы строительство мостов могло выполняться без применения крупногабаритной тяжелой строительной техники;
- обеспечение защиты конструкций мостового сооружения из ПКМ от воздействия

открытого пламени огня на максимально возможный срок;

- обеспечение непрерывного удаленного неразрушающего контроля (НК) – мониторинга мостового сооружения в режиме реального времени для недопущения возникновения аварий на объекте.

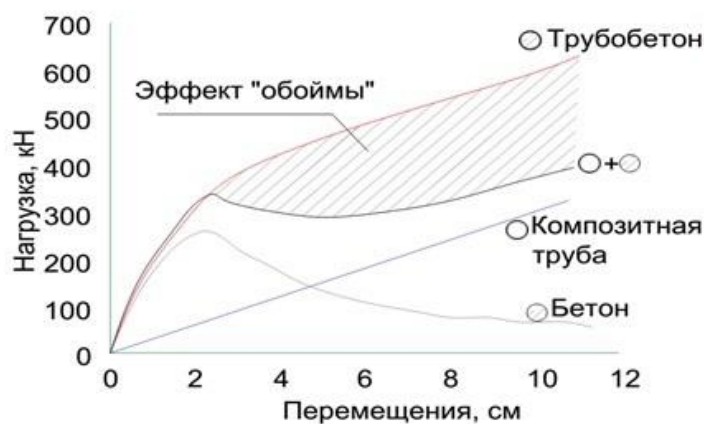


Рисунок 1. Диаграмма напряжение-деформация у образцов: бетон, труба из ПКМ, бетон внутри трубы из ПКМ (трубобетон).

Материалы и методы исследования

Технология возведения мостового сооружения подразумевает, что в производственных условиях изготавливаются полые арочные элементы из УП и листы стеклопластикового (СП) профнастила, которые доставляются на место строительства, или организуется производственная площадка в непосредственной близости от места строительства. На заранее возведенный фундамент монтируются арочные элементы весом 30 – 150 кг в зависимости от пролетной длины моста, после чего они заполняются бетоном. Затем поверх арочных элементов монтируется профнастил, на который наносится слой торкретбетона и засыпается грунт, после чего укладывается дорожное покрытие. Таким образом, весь цикл строительства ориентировочно занимает около 3 месяцев.

Основную полезную нагрузку в конструкции арочного моста воспринимает арочный элемент, изготавливаемый с использованием плетёной углеродной преформы и эпоксивинилэфирного связующего по технологии вакуумной инфузии. Данный метод обладает неоспоримым преимуществом при изготовлении крупногабаритных деталей сложной геометрической формы при производствах мелких серий и позволяет изготавливать несущие конструкции в полевых условиях без применения громоздкого и дорогостоящего оборудования [3].

Отдельной важной задачей являлся подбор оптимального угла ориентации углеродного волокна в преформе относительно продольной оси арочного элемента. Была предложена и реализована схема ориентации волокон под углом 40°. При таком угле ориентации радиальные и продольные нагрузки на готовое изделие воспринимаются наиболее скомпенсировано [4].

Дефекты, возникающие в деталях из ПКМ в процессе их изготовления, существенно ухудшают эксплуатационные характеристики изделий и резко снижают их надежность. Поэтому перед отправкой готовых арочных элементов на строительную площадку был проведен их проверка по выявлению дефектов методом ультразвукового контроля (УЗК). Используемый импедансный метод УЗК позволяет выявлять дефекты разного вида, в том числе в виде трещин и расслоений, ориентированных перпендикулярно поверхности арочного элемента. Это дает возможность контролировать качество арочных элементов на этапе изготовления [5].

Поверх арочных элементов и сбоку от них в конструкции моста предусматривается

монтаж листов профилированного настила из ПКМ на основе равнопрочной ткани и эпоксивинилэфирного связующего, также изготавливаемого методом вакуумной инфузии. Таким образом, в первом случае листы профилированного настила использовались в качестве распределительного слоя, передающего нагрузку от дорожного полотна на арочные элементы, во втором – как порталная стенка, воспринимающей боковые нагрузки от засыпной песчано-гравийной смеси.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В соответствии с проектной документацией на «Автомобильный арочный мост с арочными элементами постоянного круглого сечения из ПКМ с бетонным сердечником и профилированным настилом, с двумя полосами движения и пешеходными тротуарами» был построен пилотный объект – двухполосный быстровозводимый мост с использованием в качестве надземных частей опор арочных элементов и профилированного настила из ПКМ нового поколения по адресу: Ульяновская область, районное поселение Языково в створе ул. Крупской в месте пересечения с ручьем Соловей. Для строительства пилотного мостового сооружения было необходимо 19 арочных элементов длиной 11,98 м и стрелой подъема 1,62 м радиусом по огибающей поверхности 11,0 м и 32 листа профилированного настила габаритами 3000×1500 мм толщиной 4 мм. При этом на 3 арочных элемента были интегрированы по 6 волоконно-оптических датчиков (ВОД) деформации и 1 ВОД температуры.

Перед работами по устройству фундамента проводились подготовительные работы по планировке территории. Конструкция фундамента представляла собой два ряда забивных свай длиной 12 м сечением 35х35 см. В соответствии с проектной документацией забивка свай производилась под углом 10-15° на глубину 10 м. При этом использовался дизельный молот, установленный на мачте самоходной копровой установки.

Для объединения свай с ростверком производилась срезка их оголовков. Работы по срезке оголовков и последующие работы по устройству ростверков осуществлялись под защитой шпунтового ограждения типа Ларсена Л-IV. Конструкция шпунтового ограждения представляла собой не замкнутую трапецию. Погружения шпунта осуществлялось при помощи той же копровой установки, что и для погружения свай. Для предотвращения поступления воды со дна котлована, огороженного шпунтовым ограждением, устраивался бетонный томпанажный слой.

Устройство ростверка осуществлялось в 2 яруса в несколько этапов. На первом этапе проводилось изготовление арматурного каркаса обоих ярусов с обвязкой арматурного каркаса железобетонных свай. Затем производилось бетонирование первого яруса ростверка.

Далее вручную производилась установка арочных элементов, в том числе и с ВОД в соответствии со схемой (рисунок 2). Бетонирование второго яруса ростверка осуществлялось после монтажа всех арочных элементов. При защите мест контакта металл-углепластик использовалась антикоррозионная паста марки ВП-1, а также системы на основе грунтовки ЭП-076 и эмали ЭП-140, разработанные в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

После набора прочности бетона второго яруса ростверка были проведены подготовительные работы по бетонированию арочных элементов, включающие в себя изготовление технологических отверстий диаметром 150 мм в центре каждого арочного пролета. Бетонирование арочных элементов осуществлялось через сделанное отверстие безусадочным бетоном с показателем подвижности П5 с помощью автобетононасоса. Полнота заполнения арочных элементов бетоном контролировалась по отверстиям диаметром 5 мм, сделанным в арке по всей длине через 1 м. Также проводилась диагностика арочных элементов на наличие внутренних полостей на границе ПКМ-бетон с помощью импедансного метода УЗК.

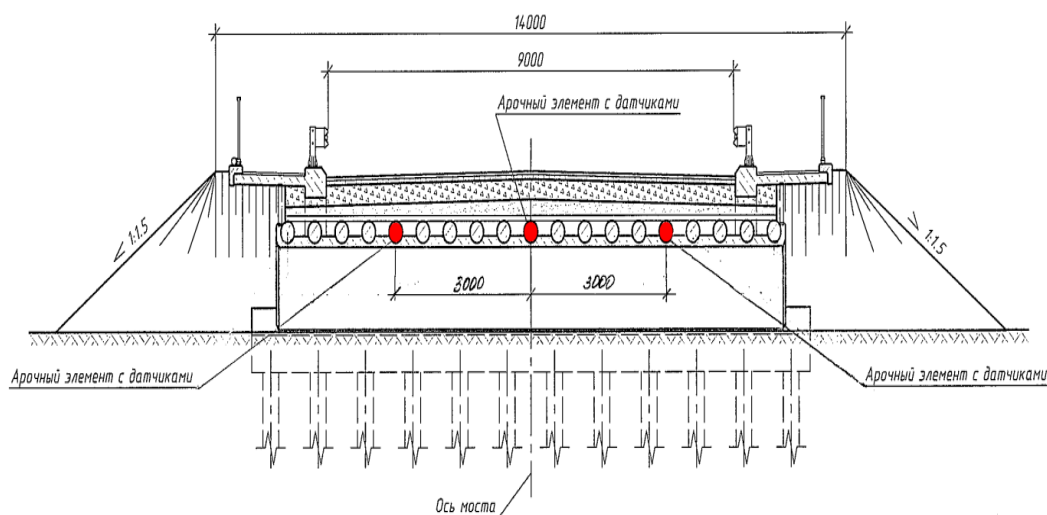


Рисунок 2. Схема расположения арочных элементов в мосту.

В период набора прочности бетонного ядра арочных элементов проводились работы по монтажу профилированного настила поверх арочных элементов, а также монтаж порталных стенок из профилированного настила из ПКМ, воспринимающего распорные нагрузки, передаваемые на грунт от дорожного полотна, и играющего роль внешней опалубки и гидроизоляции.

Дополнительным условием к эксплуатации мостового сооружения, возведенного с использованием конструкций из ПКМ, является обеспечение защиты открытых наружных порталных стенок от пожара и воспламенения. В НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ» для этого были проведены исследования по подбору наиболее подходящего огне-, теплозащитного покрытия (ОТЗП) и выбрана огнезащитная паста вспенивающего типа марки ВЗО-9х поскольку она является трудносгораемой и самозатухающей, имея минимальное тепло- и дымовыделение, высокий коэффициент вспенивания. Кроме того, паста полностью отвечает комплексу требований FAR-25 (АП-25) и стойка к воздействию агрессивных сред [6, 7]. Результаты исследований защитных свойств ОТЗП, нанесенного на углепластик и стеклопластик представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний на пожарную опасность систем ПКМ+ОТЗП.

Наименование показателя	Система	Значение
Группа горючести	СП+ВЗО-9Х	Г 1
	УП+ ВЗО-9Х	Г 1
Воспламеняемость	СП+ВЗО-9Х	В 2
	УП+ ВЗО-9Х	В 2
Группа распространения пламени	СП+ВЗО-9Х	РП 1
	УП+ ВЗО-9Х	РП 1
Коэффициент дымообразования	СП+ВЗО-9Х	Умеренная дымообразующая способность
	УП+ ВЗО-9Х	Умеренная дымообразующая способность

В конструкции моста, методом распыления было нанесено ОТЗП на профилированный настил, используемый для изготовления порталных стенок.

Поверх огнезащитного покрытия для дополнительной защиты профилированного настила от воздействия атмосферных факторов была нанесена, разработанная в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, фторполиуретановая эмаль марки ВЭ-69. Данная эмаль была выбрана благодаря её высокой адгезии, эластичности и низким показателям влагопропускания.

По окончании устройства порталных стенок после набора прочности бетона в арках была произведена засыпка надарочного пространства привозным песчаным грунтом и песчано-гравийной смесью с уплотнением до коэффициента уплотнения 0,95. После этого были проведены работы по благоустройству моста, включающие в себя асфальтирование тротуаров и проезжей части в два слоя, укрепление конуса берегов и монтаж защитного ограждения (рисунок 3).



Рисунок 3. Готовый арочный мост.

После завершения работ по благоустройству мостового сооружения была проведена установка, подключение и настройка системы мониторинга арочных элементов и детектора транспортного потока.

Контроль за возникновением деформаций в конструкциях чаще всего осуществляется с помощью визуальных методов, сигнальных меток или различных тензорезисторных устройств. Строящиеся, а также большая часть уже имеющихся построек, особенно объекты повышенной опасности, в настоящее время требуют нового подхода к безопасности, которая не может быть осуществлена за счет периодического осмотра и установкой геодезических маяков. Для прогнозирования возможных разрушений на ранней стадии, особенно при возникновении форс-мажорных ситуаций, требуется непрерывный мониторинг всей инженерной конструкции. Такая система была разработана в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

Волоконно-оптическая система мониторинга арочных элементов моста состоит из сети соединенных между собой ВОД деформации и температуры, а также устройства их опроса.

На основании теоретических данных о распределении деформаций и нагрузок в арочном элементе, была разработана пространственная топология ВОД (рисунок 4). Датчики деформации располагались симметрично вдоль верхней и нижней осей арочного элемента, причем значения длин дуг L_1, L_2, L_3 и L_4 определялись размерами арочного элемента, при условии, что длины дуг равны $L_1 = L_2 = L_3 = L_4$. Поскольку показания ВОД деформации зависят от температуры, для корректного измерения деформации на арочном элементе установлен дополнительный свободный от механических воздействий термокомпенсирующий ВОД температуры.

Чувствительный элемент ВОД представлял собой волоконную брэгговскую решетку (ВБР), корпус – из СП на основе клеевого препрега КМКС 2м.120.Т10.37. В качестве клеевого состава для склеивания частей корпусов ВОД, а также наклеивания ВОД на арочный элемент был использован клей ВК-58.

На дорожном полотне пилотного объекта также был установлен экспериментальный дорожный детектор нагрузки и оценки транспортного потока с использованием ВОД на

основе ВБР. Принцип действия дорожного детектора на мосту также основан на изменении сигналов от ВБР при воздействии на неё деформаций. К преимуществам применения ВБР в качестве чувствительных элементов в дорожном детекторе следует отнести их нечувствительность к электромагнитным воздействиям, коррозии, имеющиеся возможности объединения ВОД в единую сеть и расположения опросного устройства на значительном расстоянии от объекта.

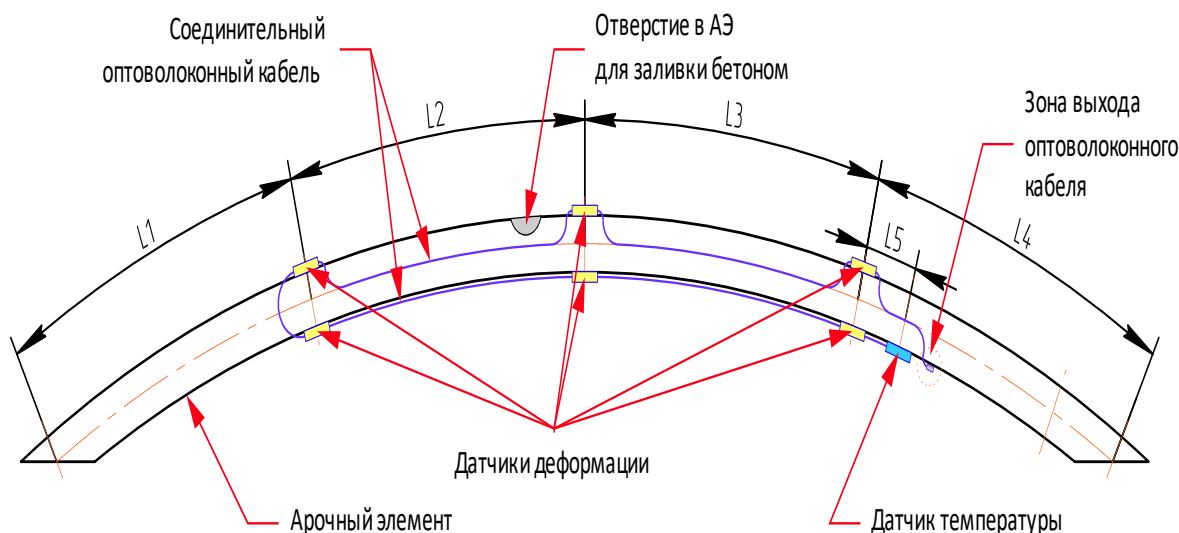


Рисунок 4. Схема расположения ВОД на арочном элементе.

Оптическое волокно с линейкой ВБР было интегрировано в ПКМ и помещено в защитный прочный герметичный корпус, который был непосредственно закреплен на дорожное полотно, что обеспечило равномерное распределение нагрузки на ВОД.

Поскольку ВБР реагирует на изменение температуры окружающей среды, был использован дополнительный термокомпенсирующий ВОД температуры. Он выполнен в виде фрагмента используемого в детекторе оптического волокна с ВБР, защищенного от механических воздействий, и расположенного внутри корпуса дорожного детектора.

Установленный на мост дорожный детектор полностью соответствует требованиям, предъявляемым для эксплуатации автомобильных дорог: высота не более 15 мм, ширина (в направлении движения транспортных средств) не более 600 мм. Он состоит из двух групп по 9 секций в каждой и устанавливается с помощью анкерных болтов на асфальтированную проезжую часть. Первая группа секций, соединенная в линию поперек проезжей части, установлена на расстоянии 4 м от края фундамента арочных элементов, а вторая – на расстоянии 0,2 м от края первой группы секций. Зная расстояние между линиями детекторов, можно определять скорость автомобилей. Оптоволоконный кабель, выходящий от периферийной секции каждой группы детектора, соединяется с подводящим кабелем, который проложен в траншее в гофрошланге и соединен с оптическим кроссом.

Оборудование системы мониторинга, включающее оптический разветвитель, анализатор сигналов ВОД, сервер, консоль, источник бесперебойного питания, было установлено в блок-контейнер и подключено между собой для анализа поступающей информации от ВОД и детектора транспортного потока. При этом каждое входящее оптоволокно вначале подключено в оптический разветвитель для возможности упрощения диагностики каждого элемента (арочный элемент или одна из двух групп детектора) и далее к анализатору сигналов (рисунок 5) [8].

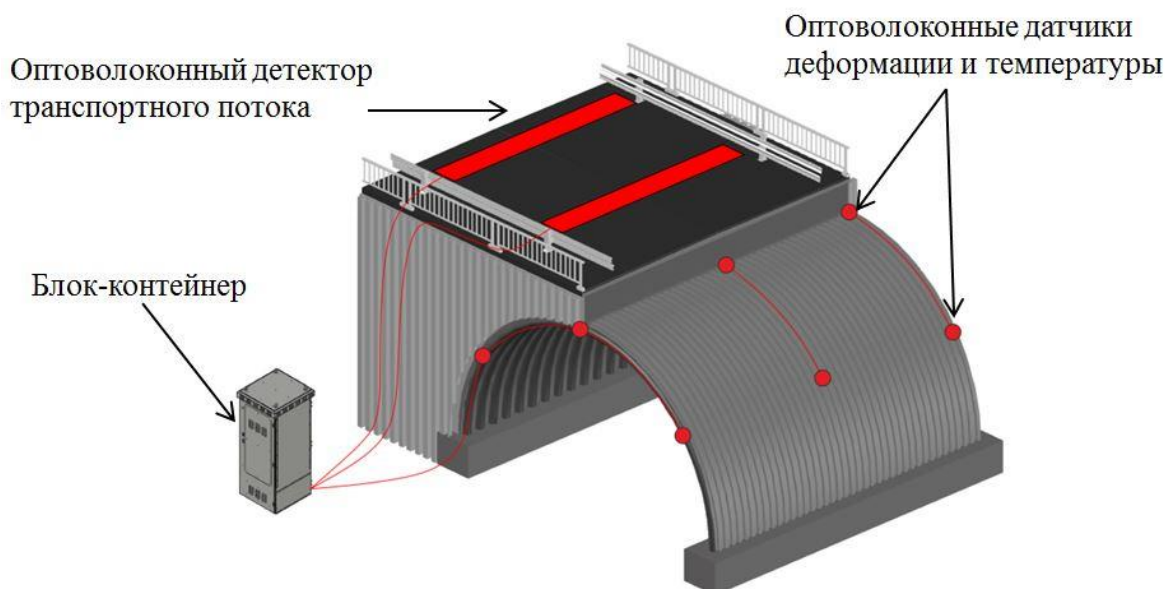


Рисунок 5. Схема системы мониторинга арочного моста.

С целью анализа сигналов от ВОД деформации и температуры и детектора транспортного потока в НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ было разработано программное обеспечение, которое установлено на сервер [9]. После подключения оборудования и его соединения с ВОД деформации и температуры и детектором транспортного потока была проведена их настройка и последующее включение для непрерывной работы системы мониторинга моста.

Обобщение и заключение

В НИЦ «Курчатовский институт»-ВИАМ совместно с АО «НИИГрафит» была проведена большая работа по разработке материалов и технологий для производства быстровозводимых арочных мостов из ПКМ. Первый в России по данной технологии был построен за 3,5 месяца в районном поселении Языково Ульяновской области. Мост может выдерживать нагрузку до 100 тонн, не требует капитальных вложений долгое время, способен выдерживать воздействие открытого пламени в течение более 10 минут и постоянно контролируется системой мониторинга, при этом цена мостового сооружения практически не отличается от мостов, построенных по традиционным технологиям.

Список литературы

1. Патент РФ № 2633719 от 12.10.2016 г. «Способ изготовления полого конструктивного элемента из композиционного материала» / Е. Н. Каблов, А. Е. Раскутин, А.А. Евдокимов [и др.] №2633719: заявл. 12.10.2016 г., опубл. 17.10.2017 г.; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»).
2. Михалдыкин, Е. С. Применение трубобетонных конструкций с оболочкой из полимерных композиционных материалов при строительстве малых мостов: специальность 05.23.11 «Проектирование и строительство дорог, метрополитенов, аэродромов, мостов и транспортных тоннелей»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Михалдыкин Евгений Сергеевич, 2021. – 129 с.
3. Вешкин, Е. А. Пути повышения качества деталей из ПКМ при вакуумном формовании / Е. А. Вешкин, В. И. Постнов, П. А. Абрамов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14, № 4-3. – С. 834-839.
4. Евдокимов, А. А. Полимерный композиционный материал, изготавливаемый по технологии вакуумной инфузии с формообразованием при температурах до 40 °С: специальность 05.17.06 «Технология и переработка полимеров и композитов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Евдокимов Антон Андреевич, 2022. – 116 с.
5. Мурашов, В. В. Контроль качества оболочек арочных элементов надземных частей опор быстровозводимых мостовых сооружений из ПКМ / В. В. Мурашов, М. В. Слюсарев, А. А. Евдокимов // Труды ВИАМ. – 2016. – № 7(43). – С. 10. – DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-7-10-10.

6. Исследование возможности применения огнезащитной пасты для повышения пожаробезопасности конструкций из ПКМ / М. А. Венедиктова, А. А. Евдокимов, Л. Л. Краснов, А. П. Петрова // Труды ВИАМ. – 2021. – № 9(103). – С. 67-75. – DOI 10.18577/2307-6046-2021-0-9-67-75.

7. Венедиктова, М. А. Огне-, теплозащитные покрытия с улучшенными эксплуатационными, технологическими и экологическими характеристиками: специальность 05.16.09 «Материаловедение (машиностроение)»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Венедиктова, Мария Анатольевна, 2021. – 114 с.

8. Дышенко, В. С. Дорожный детектор в системах безостановочного автоматического взвешивания / В. С. Дышенко, А. Е. Раскутин, М. А. Зуев // Труды ВИАМ. – 2016. – № 5(41). – С. 12. – DOI 10.18577/2307-6046-2016-0-5-12-12.

9. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017661616 Российская Федерация. АркаПКМ-Контроль: № 2017618522: заявл. 23.08.2017: опубл. 17.10.2017 / Е. Н. Каблов, А. Е. Раскутин, В. В. Махсидов [и др.]; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ»).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ МАГНЕТРОННОГО
РАСПЫЛЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСАЖДЕННЫХ
ПОКРЫТИЙ TiB_2**

Волосова М.А., Митрофанов А.П., Мустафаев Э.С., Федоров С.В., Коротков И.А.

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
Россия, Москва

Аннотация. В работе рассмотрены вопросы влияния условий магнетронного распыления (разрядное напряжение, давление газа и время осаждения) на физико-механические свойства осаждённого покрытия TiB_2 . Выявленные закономерности, позволили выбрать предпочтительные режимы формирования покрытий TiB_2 .

В настоящее время, покрытия типа TiB_2 имеют хорошие перспективы для развития и последующего применения для нужд инструментального производства. [1-5]. Покрытия TiB_2 относятся к классу, так называемых адаптивных покрытий, принцип функционирования которых заключается в том, что структура, состав и свойства покрытия изменяются в зависимости от внешних условий для минимизации трения за счет образования стабильных защитных оксидных слоев и высокотемпературных смазочных оксидов [6-8].

Сопоставляя два принципиально различных метода, которые могут использоваться для нанесения покрытий TiB_2 инструментального назначения – химическое газофазное осаждение (CVD-процесс) и магнетронное распыление (PVD-процесс), следует отметить следующее. Физические основы процессов и источники получения материала, из которого формируются диборидные покрытия, принципиально разные: при PVD-процессе источником материала покрытия является распыляемая в вакууме при температуре $\sim 400...500$ °С твердая мишень, предварительно полученная из порошковых материалов, например, СВС-компактированием, искровым плазменным спеканием, горячим изостатическим прессованием и др.; при CVD-процессе покрытие синтезируется в специальном реакторе при достаточно высоких температурах ($750...1200$ °С) из газовой смеси реагентов и после протекания химической реакции осаждается на подложку (наиболее распространенный состав реагентов - $TiCl_4$, BCl_3 и H_2).

CVD-процесс позволяет формировать покрытия TiB_2 более плотной микроструктуры и, тем самым, позволяет несколько увеличить максимально допустимую толщину покрытий (до 5 мкм) без значительного снижения прочности адгезионной связи с твердосплавной подложкой, в то время как толщина покрытий TiB_2 , формируемых магнетронным распылением, не превышает 2,5 мкм [3, 9-11]. Превышение указанной толщины резко снижает прочность адгезионной связи покрытий с основой и приводит к отслаиванию покрытий при механических нагрузках. Одним из основных подходов для увеличения прочности адгезионной связи покрытий TiB_2 , формируемых с использованием PVD-процессов, является формирование переходных (промежуточных) покрытий перед их нанесением, а также легирование TiB_2 различными компонентами, включая формирование композиционных $Ti-Zr-B_2$ покрытий.

Самым главным недостатком и ограничением процессов химического газофазного осаждения является использование для осаждения покрытий TiB_2 высокотоксичных газов (хлорид титана, трихлорид бора) [10, 11]. С учетом возможных аварийных ситуаций с риском выброса токсичных компонентов газовой смеси из реактора, реализация таких процессов может выполняться только в специально подготовленных и соответствующим образом

оборудованных производственных участках, что значительно ограничивает потенциал применения процессов CVD для получения покрытий TiB_2 . Кроме того, CVD процессы не позволяют получать многокомпонентные покрытия на базе диборидов.

Магнетронное распыление, реализуемое при сравнительно низких температурах, является более подходящим методом для разработки и применения покрытий TiB_2 в целях повышения износостойчивости режущего инструмента широкой номенклатуры. Кроме того, магнетронное распыление обеспечивает возможность осаждения многокомпонентных диборидных покрытий. Именно поэтому доля применения этого метода в настоящее время составляет более трети среди всех публикуемых исследований в области осаждения диборидных покрытий различного функционального назначения.

Однако покрытия типа TiB_2 , обладая высокой микротвердостью и пониженным коэффициентом трения, характеризуются достаточно высокой хрупкостью и повышенными остаточными напряжениями, и, как следствие, недостаточной прочностью адгезионной связи с инструментальной подложкой, что усугубляется по мере увеличения толщины пленки [3, 5, 9]. Для минимизации указанных проблем необходимо совершенствование условий процессов синтеза покрытий, создание новых архитектур и оптимизация их состава. Таким образом, целью данной работы является определение влияния условий магнетронного распыления на полученные физико-механические свойства покрытия TiB_2 для определения рациональных режимов нанесения с формированием покрытия требуемых характеристик.

Методика исследований

Нанесение износостойкого покрытия TiB_2 выполняется при помощи магнетронной распылительной системы (рис.1), оснащенной мишенью, полученной искровым плазменным спеканием (на мишень подается импульсное напряжение с частотой 30 кГц). В качестве технологического газа используется аргон чистотой 99,9 %. Частота вращения стола с образцами составляет 6 об/мин.

В табл.1 приведены сведения об условиях магнетронного осаждения покрытий TiB_2 , которые варьировались при проведении исследований. Температура в процессе осаждения покрытия контролировалась и поддерживалась на уровне 400 °С за счет периодического включения ТЭНов. Напряжение смещения было уменьшено до 50 В, чтобы снизить напряжения в формируемом покрытии и избежать его отслаивания при внешних нагрузках.

Полученные покрытия контролировали с помощью прибора для измерения параметров шероховатости и профиля HommelTester T8000. Измерительное индентирование для оценки твердости и модуля упругости покрытий TiB_2 проводили с использованием нанотвердомера Nano-Hardness Tester CSM Instruments.

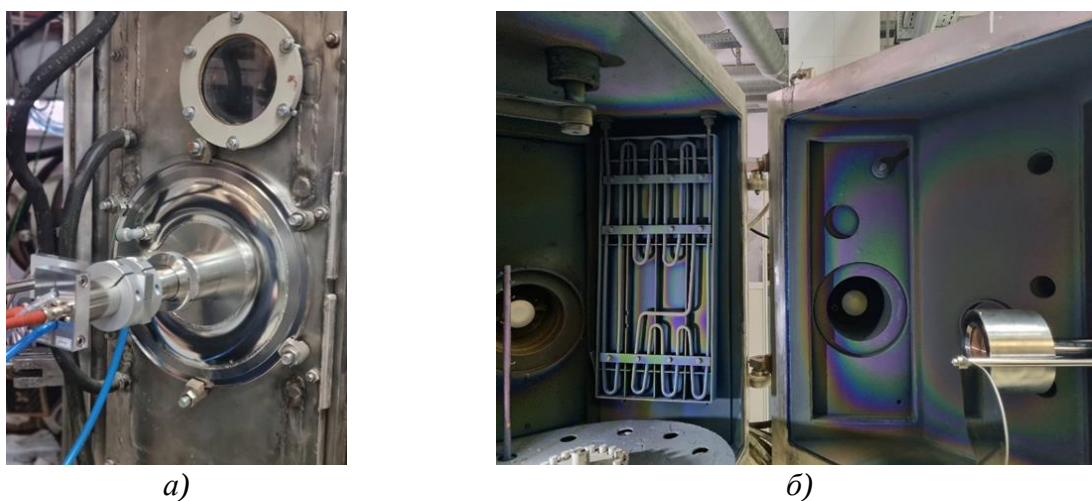


Рисунок 1. Общий вид магнетронной системы, смонтированной на фланце двери вакуумной камеры гибридной установки: вид снаружи (а); вид изнутри (б).

Таблица 1. Диапазон варьируемых условий магнетронного распыления при получении покрытий из диборида титана.

Параметр	Значение	Единица измерения
Разрядное напряжение	200 – 600	В
Давление аргона	0,2 – 1,0	Па
Время осаждения	30 - 70	мин

Результаты исследований

Полученная вольтамперная характеристика (зависимость тока от напряжения) разряда при нанесении TiB_2 на экспериментальной установке приведена на рис. 2. Разрядный ток 2,2...2,5 А соответствует напряжению на мишени 300...400 В. С уменьшением давления, вольтамперные характеристики сдвигаются в область больших рабочих напряжений.

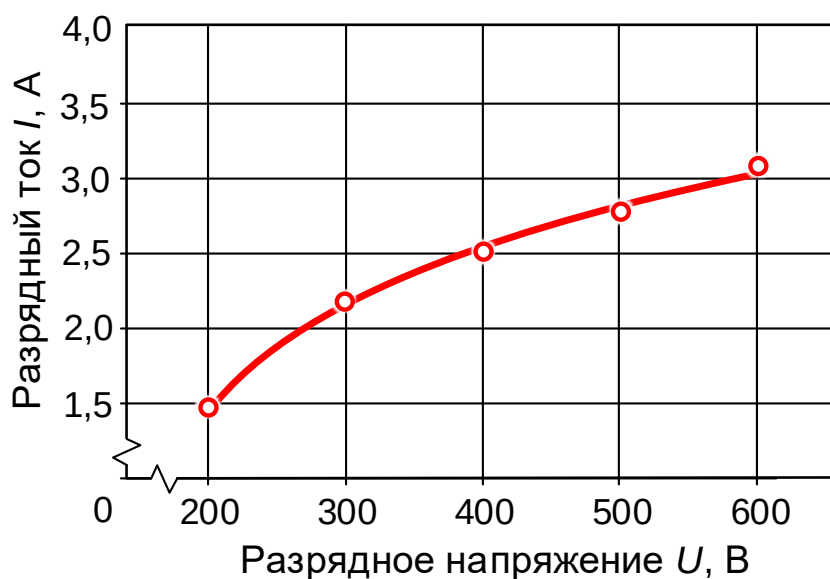


Рисунок 2. Вольтамперная характеристика разряда при осаждении покрытия TiB_2 при давлении аргона 0,6 Па.

Изучено влияние давления газа (аргона) на изменения микротвердости и шероховатости покрытия TiB_2 в процессе магнетронного распыления. Установлено, что с увеличением давления с 0,2 до 1,0 Па увеличивается скорость осаждения, микротвердость поверхностного слоя и шероховатость поверхности покрытия TiB_2 также увеличиваются (рис. 3).

Результаты исследования влияния времени осаждения покрытий TiB_2 на их толщину (при осаждении на подвижный и неподвижный образцы из твердого сплава) представлены на рис. 4.

Видно (рис. 4), что подвижность образца заметно влияет на толщину формируемого покрытия: для вращающихся образцов из твердого сплава скорость нанесения составляет 1,4...1,6 мкм/ч, а для неподвижных образцов – 1,9...2,1 мкм/ч.

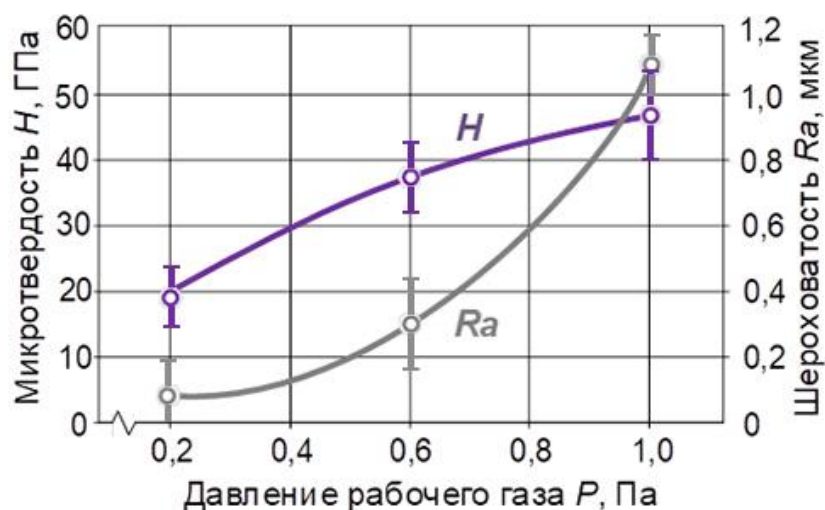


Рисунок 3. Влияние давления газа на характеристики покрытий TiB_2 (при напряжении 400 В и времени нанесения 60 мин).

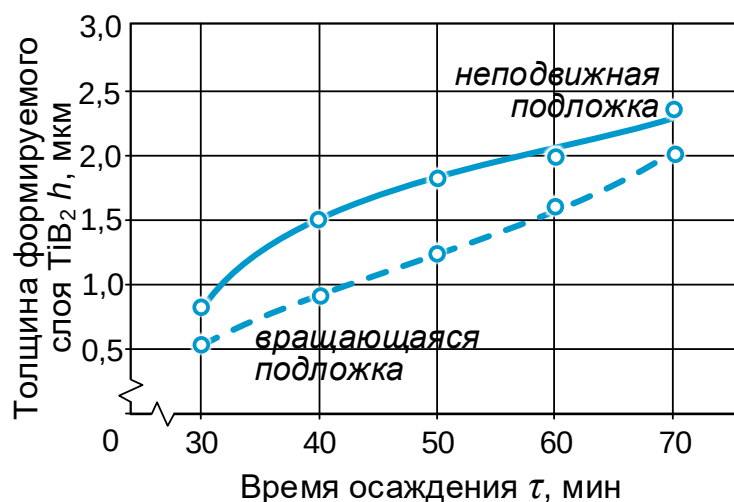


Рисунок 4. Зависимость толщины покрытия TiB_2 от времени осаждения на образцы из твердого сплава.

Также в процессе исследований было выявлено влияние времени нанесения (толщины покрытия) на размер зерен осаждаемого покрытия TiB_2 . Установлено, что с увеличением толщины покрытий существенно увеличивается размер его зерен (рис. 5).

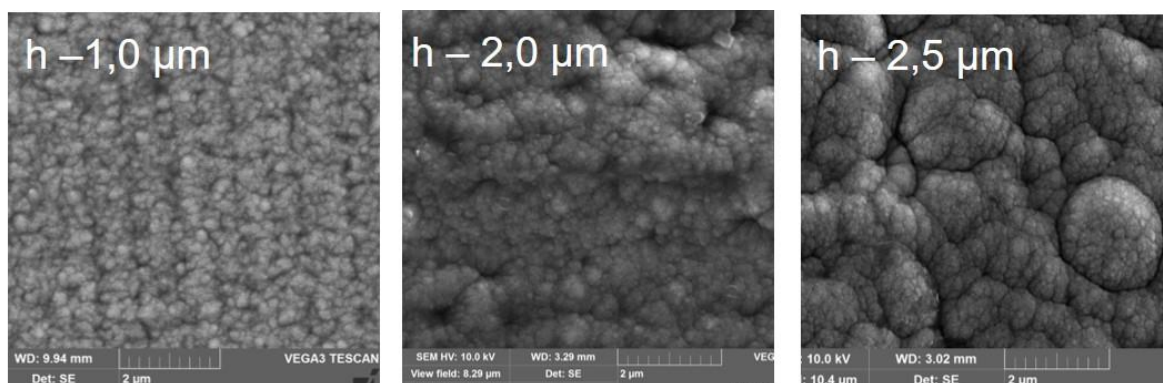


Рисунок 5. SEM-изображения микроструктуры поверхности покрытий TiB_2 различной толщины.

Изменение важнейших характеристик покрытия TiB_2 – микротвердости H (индентором Берковича) и модуля упругости E изучалось в зависимости от разрядного напряжения (рис. 6). Приведенные зависимости получены при давлении 0,6 Па и времени осаждения 60 мин. Видно, что в зависимости от режима нанесения покрытия микротвердость TiB_2 изменялись в пределах 20...45 ГПа, а модуль упругости – от 380 до 560 ГПа (рис. 6). Однако, микротвердость сама по себе не является эффективным показателем, на основании которого можно делать предположения о поведении покрытий при внешних нагрузках. В качестве более информативного показателя покрытия, следует оценивать параметр H/E , так называемый индекс пластичности. Для хрупких покрытий, к которым относятся TiB_2 , необходимо стремиться к обеспечению максимальных значений H/E .

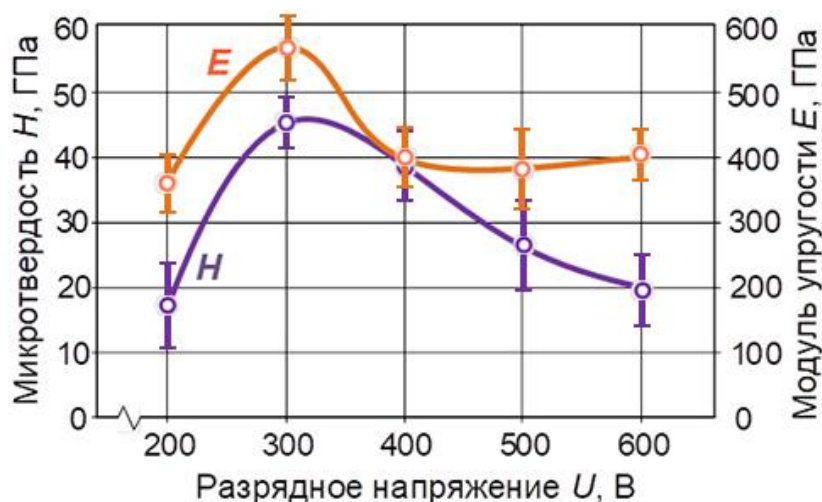


Рисунок 6. Микротвердость и модуль упругости покрытий TiB_2 в зависимости от разрядного напряжения при магнетронном распылении.

С одной стороны, более низкий модуль упругости покрытия TiB_2 является важным фактором его трещиностойкости, с другой стороны, высокая микротвердость позволяет рассчитывать на хорошую износоустойчивость покрытий. В определенной степени H/E коррелирует с рассеянием энергии при механических нагрузках (при этом его не следует рассматривать в качестве показателя вязкости разрушения). По этой причине важна оптимизация состава и архитектуры покрытий TiB_2 , опираясь на параметр H/E , высокое значение которого обеспечивает более высокую устойчивость к образованию трещин. Зависимость параметра H/E для покрытий TiB_2 от разрядного напряжения представлена на рис. 7.

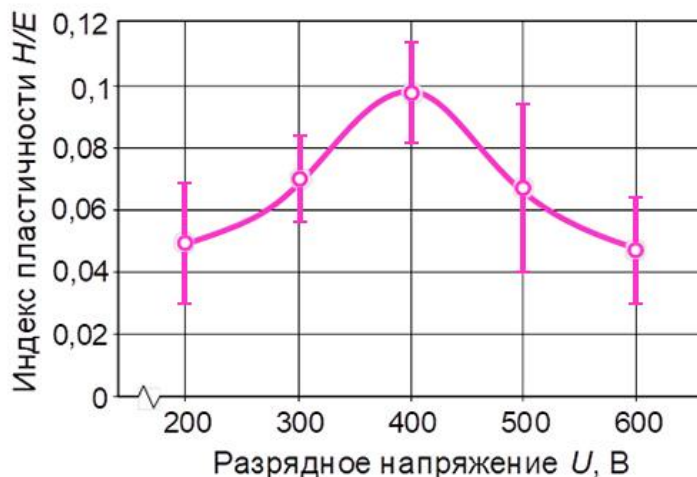


Рисунок 7. Влияние величины разрядного напряжения на параметр H/E покрытий TiB_2 (при давлении 0,6 Па и времени осаждения 60 мин).

На представленной зависимости (рис. 7), четко прослеживается режим разрядного напряжения, обеспечивающий максимальное соотношение H/E .

Выводы

С повышением уровня давления аргона, скорость осаждения, микротвердость поверхностного слоя и шероховатость поверхности покрытия TiB_2 увеличиваются. Толщина формируемого покрытия практически линейно зависит от времени осаждения, причем с ростом толщины покрытия существенно увеличивается размер его зерен. Установлено, что существует оптимум разрядного напряжения, при котором обнаруживается максимальный индекс пластичности (отношение H/E), высокая величина которого обеспечивает более высокую устойчивость к образованию трещин. Выявленные закономерности, позволили выбрать предпочтительные условия формирования покрытий TiB_2 : напряжение смещения – 50 В, разрядное напряжение – 400 В, давление аргона – 0,6 Па, время осаждения – 60 мин.

Финансирование

Исследование выполнено за счет средств государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSFS-2023-0003).

Список литературы

1. Casais R., Baptista A.M., Silva F.J. et al. Experimental study on the wear behavior of B_4C and TiB_2 monolayered PVD coatings under high contact loads // Int J Adv Manuf Technol - 2022. - Vol. 120, P. 6585 - 6604.
2. Kiryukhantsev - Korneev P., Sytchenko A., Kaplanskii Y., Sheveyko A., Vorotilo S., Levashov E. Structure, Corrosion Resistance, Mechanical and Tribological Properties of ZrB_2 and Zr-B-N Coatings // Metals - 2021. - Vol. 11, P. 1194.
3. Nina Schalk, Michael Tkadletz, Christian Mitterer, Hard coatings for cutting applications: Physical vs. chemical vapor deposition and future challenges for the coatings community // Surface and Coatings Technology - 2022. - Vol. 429, P. 127949.
4. Petrov I, Hall A, Mei AB, Nedfors N, Zhirkov I, Rosen J, Reed A, Howe B, Greczynski G, Birch J, Hultman L, Greene JE. Controlling the boron-to-titanium ratio in magnetron-sputter-deposited TiB_x thin films // Journal of Vacuum Science & Technology A - 2017. - Vol. 35, Issue 5. P. 050601.
5. Viktor Šroba, Tomáš Fiantok, Martin Truchlý, Tomáš Roch, Miroslav Zahoran, Branislav Grančič, Peter Švec, Štefan Nagy, Vitalii Izai, Peter Kúš, Marián Mikula. Structure evolution and mechanical properties of hard tantalum diboride films // Journal of Vacuum Science & Technology A - 2020. - Vol. 38, Issue 3. P. 033408.
6. Wang Z., Fu T., Xie B., Wang H., Ye P., Pan X. Self-Lubricating Property of TiB_2 -Ni Coating in the Hot Forging Die of Aluminum Alloy // Coatings - 2022. - Vol. 12, P. 829.
7. J. Rao, R. Cruz, K.J. Lawson and J.R. Nicholls, Carbon and titanium diboride multilayer coatings // Diamond and Related Materials - 2004. - Vol. 13, Issues 11-12, P. 2221 - 2225.
8. Shi Y., Chen Z., Ji L. et al. Cutting performance and antifriction mechanism of $Al_2O_3/TiC/TiB_2/h-BN/Al_2O_3$ self-lubricating ceramic tool // Int J Adv Manuf Technol - 2023. - Vol. 125, P. 809 - 818.
9. Grigoriev S., Volosova M., Mosyanov M., Fedorov S. The Study of Radius End Mills with TiB_2 Coating When Milling a Nickel Alloy // Materials - 2023. - Vol. 16, 2535.
10. Schalk N., Keckes J., Czettl C., Burghammer M., Penoy M., Michotte C., Mitterer C. Investigation of the origin of compressive residual stress in CVD TiB_2 hard coatings using synchrotron X-ray nanodiffraction // Surf Coat Technol - 2014. - Vol. 258, P. 121 - 126.
11. Padamata, S.K., Singh, K., Haarberg, G.M. et al. Wettable TiB_2 Cathode for Aluminum Electrolysis: A Review // J. Sustain. Metall. - 2022. - Vol. 8, P. 613 - 624.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-Ta-Zr-Mo-Nb И РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ СЕГМЕНТИРОВАННЫХ МИШЕНЕЙ ДЛЯ ИХ НАНЕСЕНИЯ

Арадейб А.О., Чубиева Е. С., Вовк М.П., Гишимханова Л.Д., Корневский Е.Л.,
Джумаев П.С.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

Аннотация. Для разработки покрытий из высокоэнтропийных сплавов, получаемых методом магнетронного осаждения, требуется получение точного стехиометрического состава, что является сложной задачей для систем, состоящих из пяти и более элементов, например, такой как Ti-Ta-Zr-Mo-Nb.

В данной работе рассчитаны коэффициенты распыления элементов Ti, Ta, Zr, Mo и Nb по эмпирической формуле. Полученные расчетные значения скоростей распыления сопоставлены с экспериментальными данными. На основе полученных результатов выполнен расчет необходимой геометрии для сегментированной мишени, состоящий из Ti, Ta, Zr, Mo и Nb. Для подтверждения стабильности высокоэнтропийного состояния сплава системы Ti-Ta-Zr-Mo-Nb проведены расчеты энтальпии смешения и энтропии смешения, разности атомных размеров и концентрации валентных электронов.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, магнетронное распыление, тугоплавкие металлы.

Введение

Высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) называются твердые растворы, состоящие из более чем четырех основных элементов, причем атомное соотношение каждого элемента находится в диапазоне от 5 до 35%. Они привлекли значительное внимание исследователей и рассматриваются в качестве перспективных сплавов в различных областях аэрокосмической и авиационной промышленности. Данные сплавы характеризуются такими свойствами как высокая температура плавления, высокая прочность и твердость, высокая вязкость разрушения и сопротивление ползучести [1]. ВЭСы на основе тугоплавких металлов обладают замечательными комплексными характеристиками и имеют значительные перспективы применения в космонавтике, атомной промышленности, медицинской технике и других областях [2].

Нанесение покрытий на поверхность подложки является широко используемым методом улучшения физико-химических и механических свойств материала. Магнетронное распыление (МР) дает возможность разрабатывать металлические покрытия ВЭС, а также керамические покрытия на основе ВЭС и легко контролировать стехиометрию, но для этого необходимо точно рассчитывать и тщательно анализировать стехиометрический состав получаемых покрытий и скорость осаждения каждого компонента покрытия [3].

В данной работе приведены результаты расчетов термодинамических параметров системы Ti-Ta-Nb-Zr-Mo и результаты экспериментального определения скоростей осаждения тугоплавких металлов, на основе которых определена геометрия сегментов и изготовлена композитная мишень, состоящая из таких элементов как Ti-Ta-Nb-Zr-Mo.

Материалы и методы исследования

Для подтверждения устойчивости твердого раствора из Ti-Zr-Nb-Mo-Ta рассчитываются термодинамические параметры энтальпии смешения (ΔH_{mix}), энтропии смешения (ΔS_{mix}), обобщенной термодинамический параметр (Ω), разница в атомных размерах (δ) и концентрация валентных электронов (VEC)[4–7].

Для нанесения покрытий планируется использовать метод магнетронного распыления и в качестве мишени - сегментированную мишень, состоящая из Ti, Zr, Nb, Mo и Ta. Для получения ВЭС, атомная доля каждого элемента должна быть одинаковой и необходимо, чтобы все элементы покрытия были нанесены на поверхность подложки в правильном стехиометрическом соотношении. Для этого важно определить скорость распыления мишени каждого состава, и, соответственно, скорость осаждения элементов на поверхность подложки, на которой будет синтезироваться ВЭС.

Коэффициент распыления для Ti, Ta, Mo, Zr и Nb рассчитывались по модели, описанной Мацунами и др.

$$Y(E) = 0.42 \frac{\alpha^* Q s_n(\epsilon)}{U_s [1 + 0.35 U_s s_e(\epsilon)]} \left[1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{1/2} \right]^{2.8} \quad (1)$$

где: $Y(E)$ распыление бомбардирующего иона с энергией E .

α^* , Q и E_{th} - эмпирические константы,

U_s - энергия сублимации,

$s_e(\epsilon)$ и $s_n(\epsilon)$ являются неупругими и упругими приведенными поперечными сечениями торможения Линдхарда, соответственно[8]

Экспериментально скорость осаждения можно определить по толщине поверхностного слоя материала, удаляемого за единицу времени с поверхности мишени, или по толщине покрытия на поверхности подложки. В данном исследовании скорость распыления оценивалась по толщине сформированных покрытий Ti, Ta, Mo, Zr и Nb с помощью электронной микроскопии поперечных сечений подложек с покрытиями на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO 50 XVP (Германия).

Для получения покрытий с целью экспериментального определения скорости осаждения использовалась установка ИЛУР-03, оборудованная ионным источником и тремя магнетронными распылительными системами. Покрытия наносились на подложку из стали 316L размером 10 мм×10 мм, диаметр мишеней из тугоплавких металлов составлял 76,2 мм. Камера откачивалась до остаточного давления не более 4×10^{-3} Па с помощью форвакуумного и турбомолекулярного насосов. Затем через регулятор расхода газа внутрь камеры подавался рабочий газ - аргон. Перед нанесением покрытий все образцы подвергались ионной очистке и активации поверхности с помощью ионного источника. Давление аргона в камере в процессе ионной очистки подложек составляло 0,33 Па, ионный ток составлял 100 мкА, а напряжение смещения на подложках 200 В. Время ионной чистки составляло 25 минут.

Магнетронное нанесение покрытий осуществлялось по следующему режиму: время осаждения составляло 1 ч, давление аргона 0,1 Па, напряжение смещения на подложке -100 В. Для осаждения был выбран режим магнетронного распыления импульсами высокой мощности (HiPIMS). Мощность разряда на магнетронах составляла 250, 500 и 1000 Вт. Частота импульсов составляла 2,5 кГц с длительностью рабочего цикла импульса 40 мкс.

После нанесения покрытий каждый образец был запрессован и механически отполирован с применением абразивов с различной зернистостью. Толщина покрытий измерялась на поперечных шлифах подготовленных образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). СЭМ-изображения получали в обратно-рассеянных и вторичных электронах при изучении микроструктуры и топографии поверхности соответственно. Измерения проводили при токе зонда 5-50 нА и ускоряющем напряжении 10-20 кВ. Скорости осаждения оценивались с помощью измерения толщины покрытий при длительности осаждения в 1 ч.

Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведено сравнение рассчитанных термодинамических характеристик твердого раствора на основе Ti-Zr-Nb-Mo-Ta с литературными данными.

Таблица 1. Расчетные термодинамические параметры для прогнозирования ВЭС-твердого раствора.

Параметр	Литературные данные	Расчетное значение
ΔS_{mix} , Дж/К. моль	$12 \leq \Delta S_{mix} \leq 17,5$ [7]	$R \cdot \ln(5) = 13,3$ где $R=8,314$ Дж/К. моль
ΔH_{mix} , кДж/моль	$-11,6 \leq \Delta H_{mix} \leq 3,2$ [7]	-1,76
Ω	$\geq 1,1$ [5]	16
δ , %	$\leq 6,6$ [7]	5,9
VEC	VEC $\geq 8,0$ (ГЦК) VEC $\leq 6,87$ (ОЦК) $6,87 < \text{VEC} < 8,0$ (ОЦК+ГЦК) [6]	4,8 (ОЦК)

Для оценки площади каждого элемента (количества секторов) в сегментированной мишени, состоящей из 20 секторов, коэффициент распыления был рассчитан по уравнению (1). Полученные результаты показаны на рисунке 1, на котором также приведены результаты экспериментального определения скоростей осаждения тугоплавких металлов на подложку.

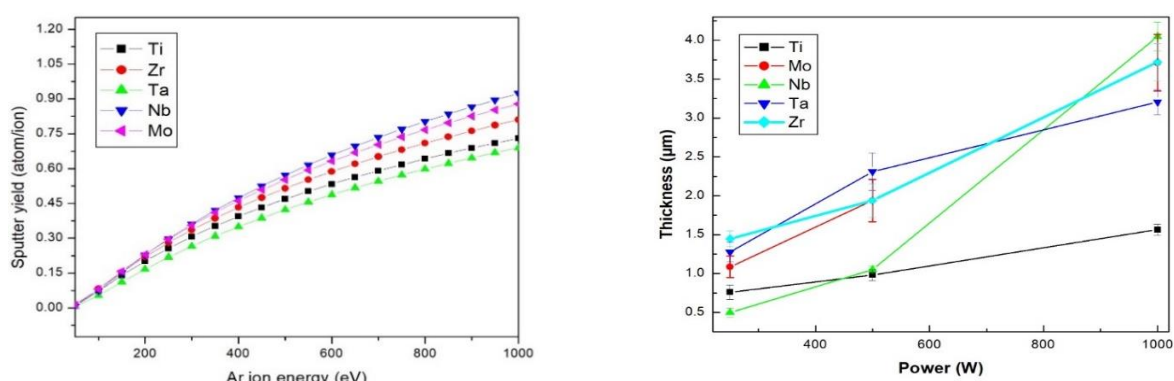


Рисунок 1. Зависимости коэффициентов распыления для Ti, Zr, Ta, Nb и Mo при воздействии ионов аргона с различной энергией(слева); скорость осаждения элементов Ti, Zr, Ta, Nb и Mo как функция мощности разряда на магнетроне (справа).

Результаты исследования поперечных шлифов образцов на сканирующем электронном микроскопе (рисунок 2) показывают, что, как и предсказывалось, элементы с более высоким коэффициентом распыления, в целом, показали более высокие скорости осаждения, что подтверждает теоретическую зависимость скорости осаждения от коэффициента распыления. Однако, были замечены отклонения в диапазоне более низких энергий. Для Ti скорости осаждения были ниже ожидаемых значений, это может быть связано с несколькими причинами, такими как разница в коэффициенте адгезии титана к поверхности подложки, эффект рассеяния распыленных атомов на атомах рабочего газа или различное угловое распределение распыленных атомов.

Размеры и количество сегментов композитной мишени выбирались для мощности на мишени 500 Вт. Результаты по определению скорости осаждения соответствующих элементов представлены в таблице 2. На основе полученных данных была определена оптимальная конфигурация композитной (сегментированной) мишени, а также форма и размеры каждого из секторов.

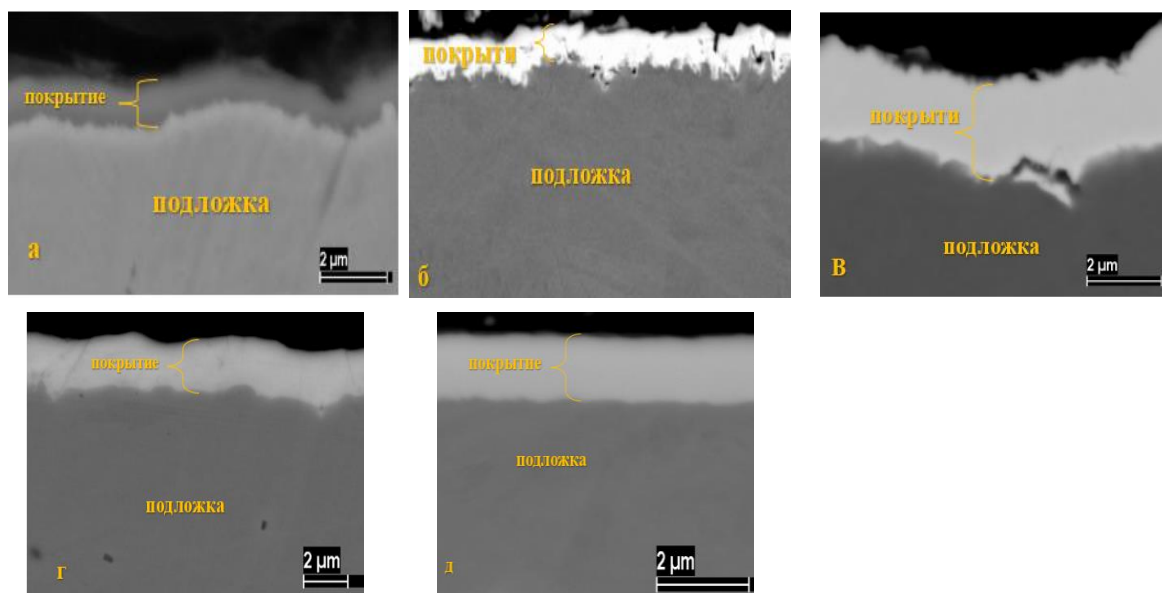
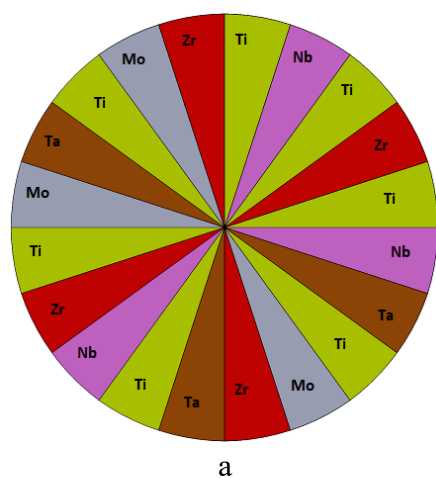


Рисунок 2. СЭМ-изображения поперечной микроструктуры образцов с покрытиями, полученными при мощности разряда на магнетроне 500 Вт (а) Ti (б) Mo (в) Ta (г) Zr (д) Nb.

Таблица 2. Скорость осаждения для каждого элемента и соответствующее количество секторов при 500 Вт.

материал	Ti	Ta	Zr	Nb	Mo
Скорость осаждения $\frac{10^{11} \text{ атом}}{\text{с} \cdot \text{мм}^2}$	3.42	7.80	5.13	6.56	7.57
Количество секторов	7	3	4	3	3

Секторы каждого элемента были распределены по мишени для достижения равномерного распределения этого элемента на подложке, как показано на рисунке 3. С использованием станка для электроэрозионной резки АРТА 123 ПРО были вырезаны сегменты из тугоплавких металлов и изготовлена композитная мишень, которая в дальнейшем будет использована для нанесения металлических и карбидных ВЭС-покрытий.



а



б

Рисунок 3. Схематическое изображение (а) и внешний вид (б) изготовленной композитной мишени для магнетронного распыления для получения высокоэнтропийного покрытия из тугоплавких металлов.

Выводы

В данной работе рассчитан теоретический коэффициент распыления и определена экспериментальная скорость осаждения покрытий из Ti, Ta, Mo, Zr и Nb, необходимые для выбора режимов напыления и расчета количества секторов каждого элемента в составе сегментированной мишени для получения покрытия из высокоэнтропийного сплава заданного состава.

Рассчитаны термодинамические параметры ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , параметр (Ω) , δ и VEC, составляющие -1,76 кДж/моль, 13,3 Дж/моль, 16 5,9% и 4,8, соответственно. Полученные значения подтверждают устойчивость высокоэнтропийного состояния системы Ti-Ta-Zr-Mo-Nb с ОЦК-структурой.

В качестве оптимальной мощности магнетронного осаждения элементов выбрано значение 500 Вт. При данной мощности скорость осаждения для Ti, Ta, Zr, Nb и Mo составляет 3,42, 7,80, 5,13, 6,56 и 7,57 $\frac{10^{11} \text{ атом}}{\text{с.мм}^2}$, соответственно. На основе этих данных рассчитано необходимое количество и размеры секторов в сегментированной мишени, чтобы осаждаемое покрытие удовлетворяло требуемому стехиометрическому составу, и изготовлена мишень для последующих экспериментов по нанесению металлических и карбидных ВЭС тугоплавких металлов.

Список литературы

1. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. Pergamon, 2017. Vol. 122. P. 448–511.
2. Xiong W. et al. Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties // J Mater Sci Technol. Elsevier, 2023. Vol. 142. P. 196–215.
3. Li J. et al. A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment // Advanced Engineering Materials. 2019. Vol. 21, № 8.
4. Murty B.S. et al. High-entropy alloys: basic concepts // High-Entropy Alloys. Elsevier, 2019. P. 13–30.
5. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // Mater Chem Phys. Elsevier, 2012. Vol. 132, № 2–3. P. 233–238.
6. Guo S. et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 109, № 10.
7. Zhang Y. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys // Adv Eng Mater. 2008. Vol. 10, № 6.
8. Matsunami N. et al. Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1984. Vol. 31, № 1.

СТОЙКОСТЬ МАХ-ФАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ Cr_2AlC , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ, К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ НА ВОЗДУХЕ

Чубиева Е.С.¹, Джумаев П.С.², Коломыцев К.А.³, Арадейб А.О.А.⁴, Корневский Е.Л.⁵

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

г. Москва

¹Магистр кафедры физических проблем материаловедения, e-mail: echubieva07@mail.ru

²Доцент кафедры физических проблем материаловедения, e-mail: psdzhumaev@mephi.ru

³Ассистент кафедры физических проблем материаловедения, e-mail: ya@kkolomytsev.ru

⁴Ассистент кафедры физических проблем материаловедения, e-mail: aymaneev2016@gmail.com

⁵Ассистент кафедры физических проблем материаловедения, e-mail: elkorenevskii@mephi.ru

Аннотация. В работе исследовано поведение покрытий на основе МАХ-фазы Cr_2AlC при высокотемпературном окислении в воздушной среде при 1100 °С. Покрытия получены методом магнетронного распыления с последующим вакуумным отжигом. Проведен анализ микроструктуры, фазового состава и морфологии до и после термообработки. Установлено формирование оксидного слоя и взаимная диффузия элементов на границе подложка–покрытие.

Ключевые слова: МАХ-фаза, магнетронный метод распыления, тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ), высокотемпературное окисление.

Введение

Одной из актуальных задач современной атомной энергетики является обеспечение надежной защиты топливных элементов в условиях аварий, сопровождающихся потерей теплоносителя. Такие меры особенно актуальны при сценариях, аналогичных катастрофе на АЭС «Фукусима-Дайити» в 2011 году. В подобных условиях основным требованием к материалам является высокая термическая стабильность [1].

Одним из перспективных направлений является использование МАХ-фаз в качестве защитных покрытий для оболочек твэлов. Эти материалы сочетают в себе свойства керамик и металлов, что делает их уникальными для экстремальных условий эксплуатации.

МАХ-фазы - это слоистые соединения с общей формулой $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, где “М” соответствует переходному металлу, “А” - элементу группы А, “Х”- углерод или азот. Кроме того, n (обычно со значением 1-3) обозначает тип фазы. Все МАХ-фазы представляют собой гексагональную кристаллическую структуру (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$), где слои M_6X -октаэдров с общими краями чередуются со слоями элементов “А” [2].

Необходимо чтобы оболочки твэлов обладали стойкостью к высокотемпературному окислению при сохранении удовлетворительных механических свойств. В этом контексте Cr_2AlC выделяется как особенно перспективный материал благодаря своей низкой температуре синтеза — всего 450 °С [3], что выделяет его от других МАХ-фаз и позволяет использовать на термочувствительных подложках.

Методы исследования

В качестве элементов для формирования МАХ-фазного покрытия были выбраны Cr, Al и C, поскольку МАХ-фазы на их основе характеризуются высокой коррозионной стойкостью [2]. Осаждение покрытия проводилось методом магнетронного распыления на установке ИЛУР-03 с использованием трёх отдельных мишеней (Cr, Al и C) в атмосфере ионизированного аргона. В качестве подложки были использованы пластины из стали 316L с размерами 10x10 мм и толщиной 0,5 мм.

Для синтеза МАХ-фазы Cr_2AlC покрытия подвергались отжигу в вакуумной печи СШВЭ 1.25/25. Отжиг осуществлялся в вакууме при остаточном давлении 10^{-4} Па при температуре 700 °С в течение 1 часа.

Морфологию поверхности и элементный состав покрытий исследовали при помощи растрового электронного микроскопа Zeiss EVO 50 XVP (Германия), оборудованного системой рентгеноспектрального микроанализа Oxford Instruments INCA x-act (Великобритания).

Анализ фазового состава проводился методом рентгеноструктурного анализа (РСА), который позволяет определять кристаллическую структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, её размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла. В работе использовался настольный рентгеновский дифрактометр HAOYUAN DX-27mini (КНР). Обработка данных выполнялась в программных комплексах Match 4, QualX и WinXpow с использованием баз данных ICDD PDF-2 и COD (Crystal Open Database).

Испытания на изотермическое окисление проводилось в воздушной среде при температуре 1100 °С в муфельной печи. Продолжительность испытаний составляла 1 час, после чего образцы остывали до комнатной температуры на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Режимы напыления МАХ-фазного покрытия Cr-Al-C магнетронным распылением представлены в таблице 1. Толщина покрытия составляла порядка 7 мкм, что обеспечивает достаточную защиту подложки при сохранении целостности покрытия.

Таблица 1. Режимы напыления МАХ-фазного покрытия Cr-Al-C.

Элемент	Режим	W, Вт	U, В	I, А	f, кГц	t _{имп} , мс	U _{см} , В	p, Па	t _{нап} , ч
Cr	HIPIMS	480	620	0,77	2,5	40	100	0,12	2
C		300	755	0,39					
Al		600	693	0,86					

Для синтеза МАХ-фазы образцы подвергались отжигу при 700 °С в течение 1 ч. Морфология поверхности образцов после термического отжига была исследована методами растровой электронной микроскопии; результаты приведены на рисунке 1. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии существенных изменений в структуре покрытия после отжига. Поверхность сохраняет однородность, на ней наблюдаются включения округлой формы, элементный состав поверхности представлен в таблице 2.

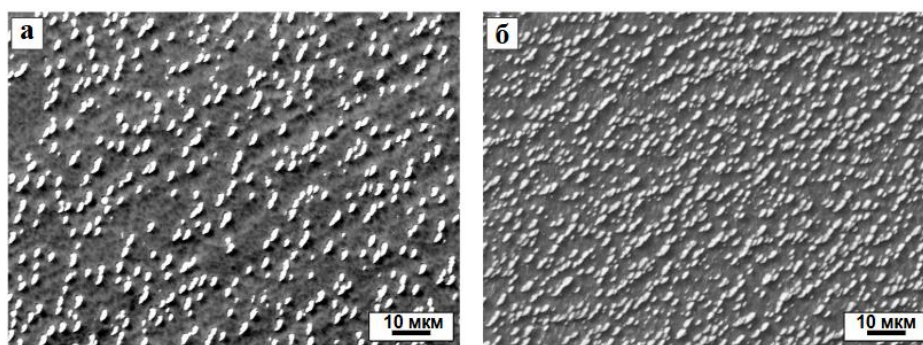


Рисунок 1. СЭМ-изображение покрытия Cr-Al-C (а) до отжига, (б) после отжига и синтеза Cr₂AlC.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа элементного состава, округлые включения на поверхности идентифицированы как карбид хрома. Элементный состав поверхности соответствует заданной стехиометрии системы Cr₂AlC, что подтверждается данными рентгеновской дифракции, приведёнными на рисунке 2.

Таблица 2. Элементный состав покрытий по данным ЭДСА покрытия Cr-Al-C до и после отжига.

Элемент	Результаты элементного анализа до отжига			Результаты элементного анализа после отжига
	Округлые элементы на поверхности образца, ат. %	Однородная поверхность, серая, ат. %	Среднее по поверхности, ат. %	Среднее по поверхности, ат. %
Cr	63±1	53±2	54±1	57±3
C	32±2	27±1	25±3	21±2
Al	6±1	19±1	22±2	21±1

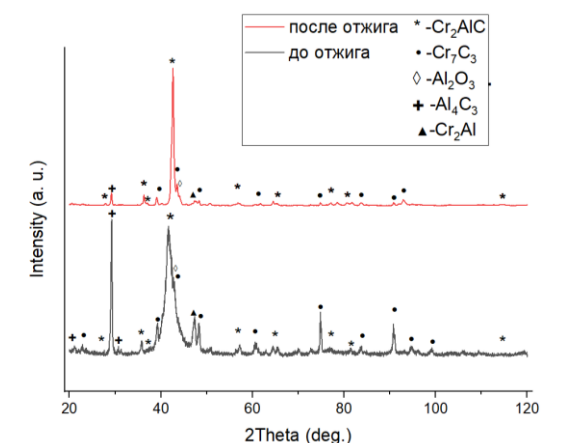


Рисунок 2. Рентгеновский дифракционный спектр образцов до отжига и после отжига покрытия Cr-Al-C.

В рамках данной работы также было проведено исследование высокотемпературного окисления покрытий в воздушной среде при температуре 1100 °С в течение одного часа. По завершении испытаний выполнено морфологическое исследование образцов поверхности и в поперечном сечении с использованием растровой электронной микроскопии. Результаты представлены на рисунке 3. Анализ поперечного сечения позволил оценить изменения в структуре покрытия.

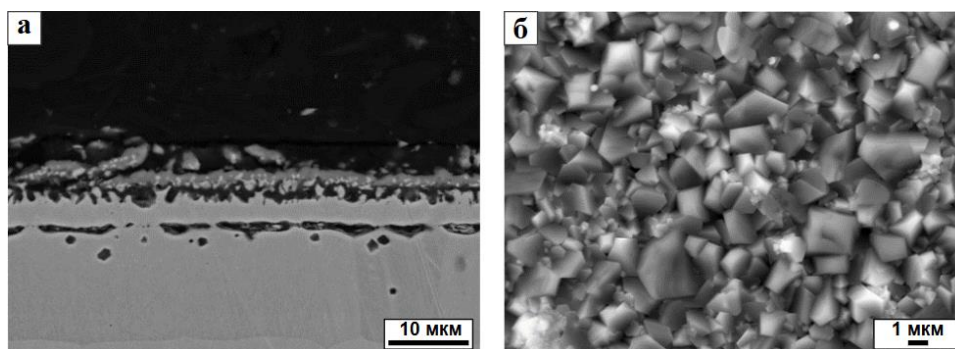


Рисунок 3. СЭМ-изображение поперечного сечения (а) и поверхности (б) покрытий Cr_2AlC после высокотемпературного окисления.

После изотермического окисления образцов наблюдается выраженный рельеф поверхности, указывающий на активное протекание высокотемпературных процессов. На поверхности формируется сплошной оксидный слой, а также фиксируется взаимная

диффузия элементов между покрытием и подложкой. Диффузия алюминия из покрытия в подложку и элементов подложки в зону покрытия обусловлена особенностями химической природы фаз Cr_2AlC . В частности, наличие в Cr_2AlC прочных ковалентных и ионных связей $\text{Cr}-\text{C}$, а также более слабых ковалентных и металлических связей $\text{Cr}-\text{Al}$, способствует повышенной диффузионной подвижности алюминия при высоких температурах [4].

Выводы

В ходе исследования были успешно получены покрытия на основе МАХ-фазы Cr_2AlC методом магнетронного распыления с последующим вакуумным отжигом при 700°C , обеспечившим формирование фаз с необходимой стехиометрией. Электронно-микроскопические исследования показали, что структура покрытий после отжига сохраняет однородность, при этом на поверхности формируются округлые включения, идентифицированные как карбиды хрома. По результатам изотермического окисления при температуре 1100°C в течение одного часа установлено образование оксидного слоя на поверхности и наличие процессов взаимной диффузии между покрытием и подложкой, что указывает на термодинамическую активность элементов при заданных условиях.

Список литературы

1. Mraz S., Thermal stability enhancement of Cr_2AlC coatings on Zr by utilizing a double layer diffusion barrier / S. Mráz, M. Tyra, M. to Baben, M. Hans, X. Chen, F. Herrig, K. Lambrinou.
2. Gonzalez-Julian J., Processing of MAX phases: From synthesis to applications / J. Gonzalez-Julian // Ceram Soc. — 2021. — V. 104 . — P. 659–690.
3. Walter C., Towards large area deposition of Cr_2AlC on steel / C. Walter, D.P. Sigumonrong, T. El-Raghy, J.M. Schneider // Thin Solid Films. — 2006. — V. 515. — P. 389–393.
4. Ma K., Long-term oxidation resistance of a Ti65 alloy with Cr_2AlC coating by magnetron sputtering / K. Ma, Y. Li, J. Li, J. Wang, J. Xu, J. Zuo, M. Li // Corrosion Communications. — 2025.

Секция 8

Моделирование структуры, свойств материалов

РАСЧЕТ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Mg-Zn-Cu-PЗМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛГОРИТМОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Вьюшин Е.О.

Национальный исследовательский технологический университет МИСИС
Москва, Россия

Аннотация. В работе для расчета механических свойств сплавов Al-Mg-Zn-Cu-PЗМ (PЗМ – Y, Er, Gd, Yb) на основе состава и режимов термомеханической обработки использовались модели, созданные на базе таких алгоритмов машинного обучения, как Multi-layered Perceptron, RandomForest и Gradient Boosting Decision Tree. После обучения модели способны предсказывать предел текучести и предел прочности сплава с абсолютной ошибкой менее 15 МПа и относительное удлинение с ошибкой менее 1.5%. Разработан алгоритм оптимизации состава и режима обработки сплава для получения заранее заданных механических свойств.

Введение

Алюминиевые сплавы благодаря уникальному сочетанию свойств нашли широкое применение машиностроению в качестве конструкционных материалов. Легирование редкоземельными металлами позволяет существенно повысить прочностные свойства алюминиевых сплавов благодаря образованию частиц $Al_3PЗМ$ [1]. Экспериментальный подбор легирующих компонентов, их концентрации и режимов термической и термомеханической обработки для создания сплава, соответствующего требуемому уровню свойств, может быть трудоёмким и затратным по времени процессом и требовать специализированных знаний в области металловедения. Расчетный метод определения необходимых значений характеристик сплава для достижения необходимого уровня механических свойств значительно сокращает количество времени и труда. Однако зависимость любого механического свойства от каких-либо параметров неочевидна и определить ее аналитически с достаточной точностью крайне трудно. Для решения подобной задачи широко используются алгоритмы машинного обучения как один из самых мощных инструментов регрессионного анализа. [2]

Модели, построенные на основе алгоритмов машинного обучения, будучи эффективными регрессорами, способны с хорошей точностью моделировать зависимость одних параметров от любых. Существуют исследования последних лет, доказывающие их эффективную применимость для регрессионного анализа в металловедении. Так, используя многослойный перцептрон в качестве модели, удалось достичь относительной ошибки 10% в определении механических свойств сплавов системы Al-Si-Mg [3]. Для анализа механических свойств алюминиевого сплава 7075 при деформации в диапазоне температур 250-300 °C и скорости деформации 0,001–0,1 с⁻¹ была использована нейронная сеть с относительной ошибкой 1,77% и коэффициентом корреляции 0,9996. [4]

Однако нерешенной остается проблема использования подобных моделей для нахождения состава сплава и прочих входных параметров с заранее заданными механическими свойствами.

Цель данной работы: создание модели на основе алгоритмов машинного обучения для расчета значений предела текучести, предела прочности и относительного удлинения сплавов системы Al-Mg-Zn-Cu-PЗМ (где PЗМ – Y, Er, Gd, Yb) в зависимости от химического

состава и режима термомеханической обработки с абсолютной средней ошибкой, не превышающей 15 МПа, а также разработка алгоритма оптимизации состава и режима обработки для получения требуемых механических свойств.

Выбор моделей и подготовка данных

В качестве моделей были использованы самые распространенные алгоритмы машинного обучения, используемые для задач регрессионного анализа: бэггинг (RandomForest, RF) и градиентный бустинг (Gradient Boosting Decision Tree, GBDT), являющиеся композицией множества деревьев решений, а также искусственная нейронная сеть (ИНС) типа многослойный перцептрон (Multi-layered Perceptron, MLP) [5, 6]. Для обучения использовалась база данных результатов 267 механических испытаний сплавов разного состава и режимов термической и термомеханической обработки, диапазон значений в которой представлен в таблице 1. Предварительно был проведен анализ данных для выявления выбросов и исключения неинформативных признаков. Для обучения моделей была использована обучающая выборка, составляющая 80% от всей базы данных, для проверки – тестовая, составляющая 20% базы данных.

Таблица 1. Диапазоны значений в базе данных.

Er, %	Y, %	Gd, %	Yb, %	Cu, %	Mg, %	Mn, %	Zr, %	Zn, %	Cr, %	Fe, %
0–4	0–3	0–2,7	0–2,8	2,5–6,5	0–4,15	0–0,9	0–0,4	0–4,95	0–0,2	0–0,15
Si, %	Ti, %	Def, %	Tdef1, °C	Def2, %	T q, °C	T anneal, °C	t anneal, °C	YS, МПа	UTS, МПа	El, %
0–0,15	0–0,15	0–90	0–510	0–90	0–575	0–350	0–100	99–488	160–538	0,1–23

Для оценки ошибки расчета механических свойств после обучения тестовой выборке использовались средняя абсолютная ошибка (Mean Absolute Error, MAE):

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |y_i - \tilde{y}_i|$$

где N – количество образцов, используемых для вычисления ошибки,
 y_i – экспериментальное значение механического свойства для i -ого образца,
 $\tilde{y}_i$ – рассчитанное значение механического свойства для i -ого образца.

И коэффициент детерминации R^2 , определяемый по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \tilde{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}$$

где $\bar{y}_i$ – среднее значение по всем экспериментальным.

Заключение

Обученная модель градиентного бустинга лучше описывает зависимость всех прочностных свойств от входных параметров, о чем говорит наибольшее значение R^2 (0.92, 0.93 и 0.81 для предела прочности, пластичности и относительного удлинения соответственно). MLP в результате проверки показала наименьший коэффициент детерминации (0.85, 0.91 и 0.7). Кроме того, модели GBDT и RF также показали наименьшую ошибку в определении относительного удлинения (1.3%), что указывает на способность моделей на основе деревьев решений лучше обучаться на менее сбалансированных данных (рис. 1, 2). Это свойство моделей на основе композиций деревьев решений может быть полезно в металловедческом анализе, поскольку механические испытания изучаемого набора сплавов не всегда гарантируют распределение результатов, оптимальное для обучения моделей.

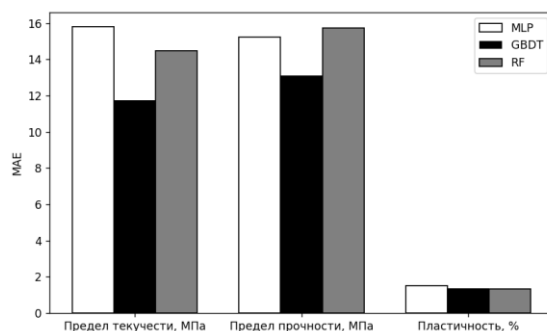


Рисунок 1. Сравнение MAE моделей в определении механических свойств на тестовой выборке.

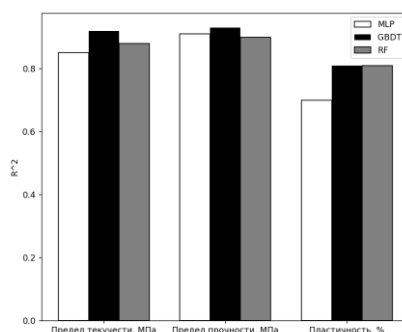


Рисунок 2. Сравнение R^2 моделей в определении механических свойств на тестовой выборке.

Созданная модель позволяет рассчитывать свойства сплава на основе его химического состава и режимов последующих обработок. Однако для полноценного использования модели для подбора сплава, удовлетворяющего требуемым механическим свойствам, необходимо решить обратную задачу: вычислить такой состав и такие режимы обработки, соответствующие определенным уровням свойств.

Для решения этой задачи на базе языка программирования Python был разработан алгоритм обратного поиска. Для более простой интерпретации принцип его работы был визуализирован в системе координат, где на каждой оси отложены предел прочности, предел текучести и относительного удлинение (рис. 3).

Алгоритм опирается на реальные сплавы из базы данных, с известным составом, режимом обработки и свойствами. Вокруг требуемых механических свойств откладывается область ошибки, величина которой также задается при начале поиска. На первом шаге осуществляется поиск сплавов из исходной базы данных, механические свойства которых попадают в эту область. Если таковые находятся, программа показывает их состав и режимы обработки, помечая, что найден реальный сплав из реальной базы данных. Если таковые сплавы не находятся, область поиска увеличивается на 10% до тех пор, пока в этой области не будут обнаружены реальные сплавы. По определению они не лежат в области ошибки, но, зная входные параметры этих двух сплавов, можно с некоторым шагом вычислить при помощи обученных моделей механические свойства сплавов с промежуточными значениями входных свойств. Если хотя бы один сплав во время этой операции обладает расчетными механическими свойствами, считается, что состав и режим обработки сплава вычислен. По требованию пользователя, поиск после этого может быть прекращен или продолжен.

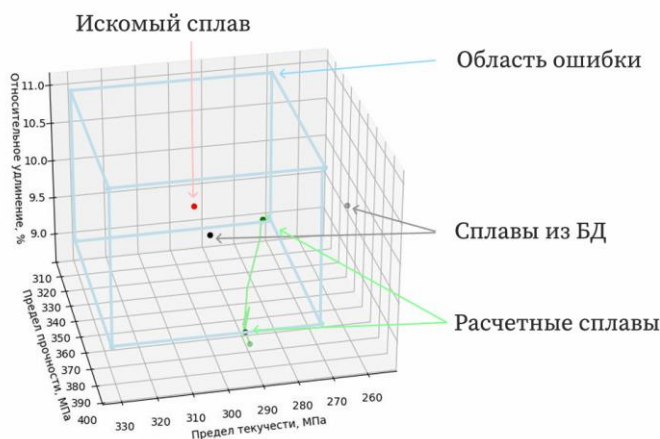


Рисунок 3. Визуализация принципа работы в системе координат предел прочности - предел текучести - относительное удлинение.

Выводы

1. Создана база данных с химическим составом, режимами термомеханической обработки и механическими свойствами при растяжении для алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Zn-Cu-PZM.
2. При помощи программных модулей Pytorch, Catboost и Scikit-learn были созданы, оптимизированы и обучены на обучающей выборке модели Multilayer Perceptron (MLP), Gradient Boosting Decision Tree (GBDT) и RandomForest (RF) соответственно.
3. После обучения, наименьшую ошибку в определении прочностных свойств показала модель GBDT (11,74 МПа и 13,11 МПа для предела текучести и прочности соответственно). Данная модель также обладает наибольшим коэффициентом Пирсона в определении всех свойств (0,92, 0,93 и 0,81 для предела текучести, прочности и относительного удлинения, соответственно)
4. Модели не показали значительной разницы в ошибке расчета относительного удлинения (от 1,34 до 1,52%), но модели на основе композиции деревьев обладают большей точностью в определении относительного удлинения, данные о которой в базе данных были распределены неравномерно, что может свидетельствовать о лучшей способности данных моделей обучаться на несбалансированных данных.
5. Создан алгоритм для обратного поиска входных параметров сплава (состава, температуры и времени термических и термомеханических обработок), имеющего заданные механические свойства.
6. Отработан общий подход к решению задачи прогнозирования механических свойств сплавов, который может быть обобщен для любых материалов.

Список литературы

1. Gorlov, L. E., Mosleh, A. O., Ryzhakova, O. M., Glavatskikh, M. V., Barkov, R. Y., & Pozdniakov, A. V. (2025). High hardening effect and formation of three types precipitates in the Al-0.3Zr-0.3Gd(Yb) with Fe and Si impurities. *Journal of Alloys and Compounds*, 179724. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179724>
2. Petr Opela, Ivo Schindler, Petr Kawulok, Rostislav Kawulok, Stanislav Ruzs, Michael Sauer, «Shallow and deep learning of an artificial neural network model describing a hot flow stress Evolution: A comparative study», *Materials & Design*, 2022.
3. Srimant Kumar Mishra, Anitarani Brahma, Krishna Dutta, «Prediction of mechanical properties of Al-Si-Mg alloy using artificial neural network», 2021.
4. Guan Wang, Pei Zhang, Linyuan Kou, Yan Wu, Tianxiang Wen, Xin Shang and Zhiwen Liu, «Research on constitutive model of aluminum alloy 7075 thermal deformation based on deep neural network», 2023.
5. Rokach, L., & Maimon, O. (2006). *Decision Trees*. In Springer eBooks (pp. 165–192).
6. González, S., García, S., Del Ser, J., Rokach, L., & Herrera, F. (2020). A practical tutorial on bagging and boosting based ensembles for machine learning: Algorithms, software tools, performance study, practical perspectives and opportunities. *Information Fusion*, 64, 205–237.

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ Al И Mn НА ПРОЧНОСТЬ СТАЛИ СИСТЕМЫ Fe-Mn-Al-C-Si

Казакова А.А.

ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"
г. Москва, Россия
e-mail: kazakova.aa@misis.ru

Аннотация: Работа посвящена влиянию соотношения алюминия и марганца на микроструктуру и механические свойства высоколегированной стали Fe-Mn-Al-C-Si, а также оценке возможности расчета предела текучести с использованием модели на основе искусственной нейронной сети (ИНС). Построена модель для определения влияния параметров термической обработки, деформации и химического состава стали на прочность, средняя относительная ошибка (СОО) для тестовой выборки составила не более 15%. Получены образцы стали с различным содержанием Al и Mn, причем содержание Al превышало значения в базе данных. Определена твердость образцов, предел текучести оценен с использованием уравнения Табора. Сравнение полученных значений показало, что средняя относительная ошибка не превысила 15%, что подтверждает возможность использования моделей на основе ИНС для расчета прочности сталей Fe-Mn-Al-C-Si.

Введение

В результате конкуренции со сплавами цветных металлов требования к сталям постоянно повышаются. Исследователям приходится находить пути повышения должны прочности и пластичности, а также снизить удельный вес стали. Наиболее перспективными в настоящий момент являются высокомарганцевые стали системы Fe-Mn-Al-C. Они подходят прежде всего для замены сталей на основе системы Fe-Cr-Ni в автомобильной промышленности из-за их повышенной удельной прочности и относительно низкой стоимости. Такие материалы обладают высокой прочностью, пластичностью и ударной вязкостью при комнатной и криогенных температурах [1–6]. Этот тип стали также полезен в качестве материала для аддитивного производства [7].

Однако определение перспективных составов и методов термомеханической обработки требует значительных усилий исследователей и материальных затрат. Моделирование с применением искусственных нейронных сетей (ИНС) предоставляет мощный инструмент для поиска корреляций между механическими свойствами, химическим составом и параметрами термомеханической обработки без предварительно установленных функциональных зависимостей. Благодаря множеству нелинейных связей между нейронами, ИНС имеет значительно более высокую точность по сравнению с обычными регрессионными моделями. Модели на основе ИНС нашли широкое применение в металлургическом материаловедении в последнее время [8–12]. Так, Чонг и др. построили модель для прогнозирования области горячей пластичности в стали с высоким содержанием марганца [13]. Ченг и др. показали значительно более высокую точность модели на основе ИНС поведения при деформации сплава GH4169 по сравнению с уравнением Аррениуса [14].

Целью настоящей работы является исследование влияния алюминия на микроструктуру и механические свойства стали на основе системы Fe-Mn-Al-C-Si, а также определение возможности применения искусственных нейронных сетей для прогнозирования прочности стали данной системы.

Методика проведения эксперимента

Модель ИНС была построена с использованием собранной базы данных из опубликованных ранее работ и собственных данных. База данных состоит из значений входных переменных: содержания легирующих элементов (в основном C, Si, Mn, Al) и

термомеханических параметров (температура и время термической обработки и деформации), а также выходного свойства (предел текучести). Структура построенной модели ИНС представлена на рисунке 1. Количество записей в базе данных составило 560. Полученные данные были смешаны случайным образом и разделены на следующие группы: данные для обучения ИНС (80% набора данных) и данные для тестирования (20%). Для определения оптимальных значений весов модели на основе ИНС использовался статический алгоритм обратного распространения ошибки с использованием программного обеспечения NeuroSolutions 7.

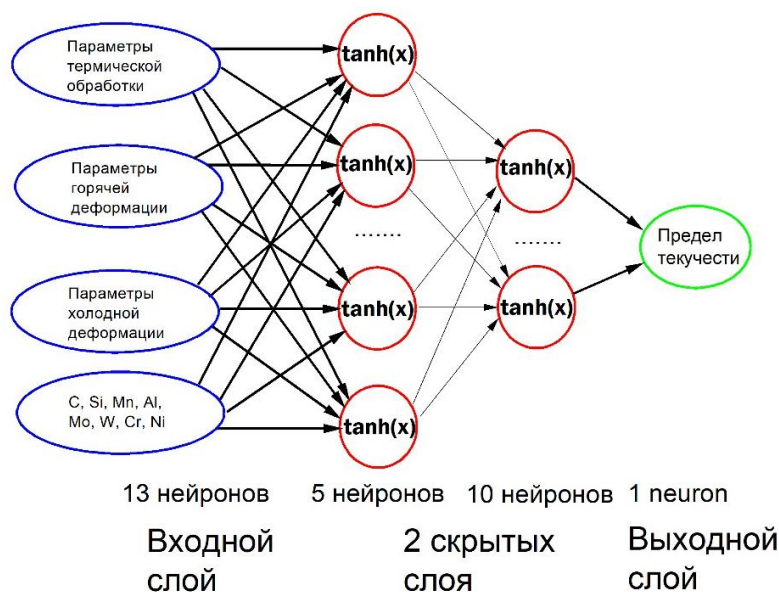


Рисунок 1. Структура искусственной нейронной сети.

Проверку построенной модели проводили путем экспериментальных и расчётных значений механических свойств стали Fe-(22-30)Mn-(10-18)Al-1C-3Si (масс. %). Образцы для определения микроструктуры и механических свойств были изготовлены из слитков, полученных из сырья коммерческой чистоты методом индукционной плавки в печи Indutherm 20V. Для микроструктурного анализа использовался сканирующий электронный микроскоп Tescan-VEGA3LMH. Твёрдость определяли на микротвердомере Wolpert MVD402 при нагрузке 500 г.

Результаты исследования

Первичная база данных использовалась для оценки точности построенной модели. На рисунке 2 показаны графики расчетных и экспериментальных значений предела текучести для обучающего и тестового наборов данных. Количественная точность построенной модели была найдена с использованием средней относительной ошибки (COO):

$$COO(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|E_i - P_i|}{E_i} \quad (1)$$

где: P и E - расчетные и экспериментальные значения предела текучести.
 N – количество данных в выборке.

Значение COO составило 10,3 % для обучающего набора данных и 14,3 % для тестовой выборки. Относительно низкая ошибка показывает хорошую точность построенной модели.

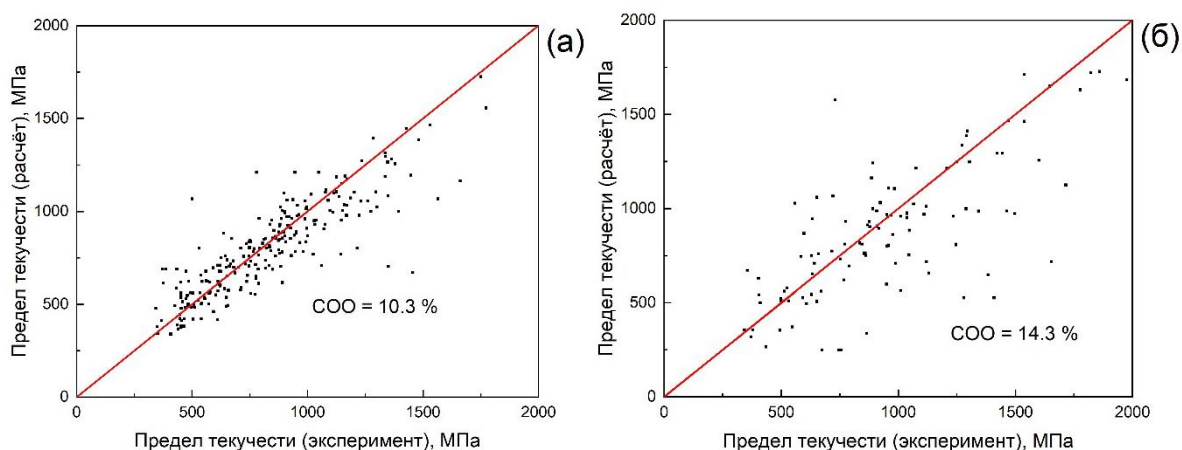


Рисунок 2. Сравнение расчётных и экспериментальных значений предела текучести для обучающей (а) и тестовой (б) выборок.

Построенную модель проверили на прогностическую способность по определению прочности стали с концентрацией алюминия превышающего значения в базе данных. Для определения режимов проведения термической обработки измерили температуру солидуса методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Измерение показало, что увеличение содержания алюминия приводит к незначительному повышению температуры солидуса (рисунок 3).

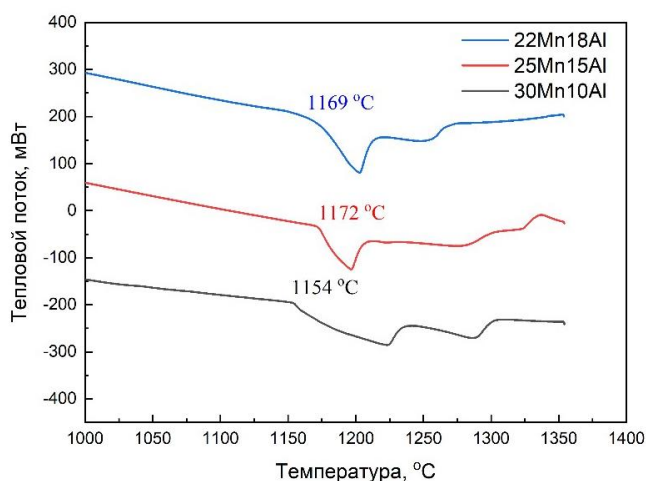


Рисунок 3. ДСК-кривые исследуемых сталей.

Микроструктура исследуемой стали представлена на рисунке 4. При увеличении содержания алюминия доля аустенита снижается за счёт образования большего количества каппа-карбидов, которые коагулируют в большие частицы в результате отжига. Увеличение содержания алюминия с 10 до 15 % приводит к повышению твёрдости на 50 – 100 единиц HV (рисунок 5). Однако дальнейшее увеличение концентрации алюминия не приводит к росту твёрдости.

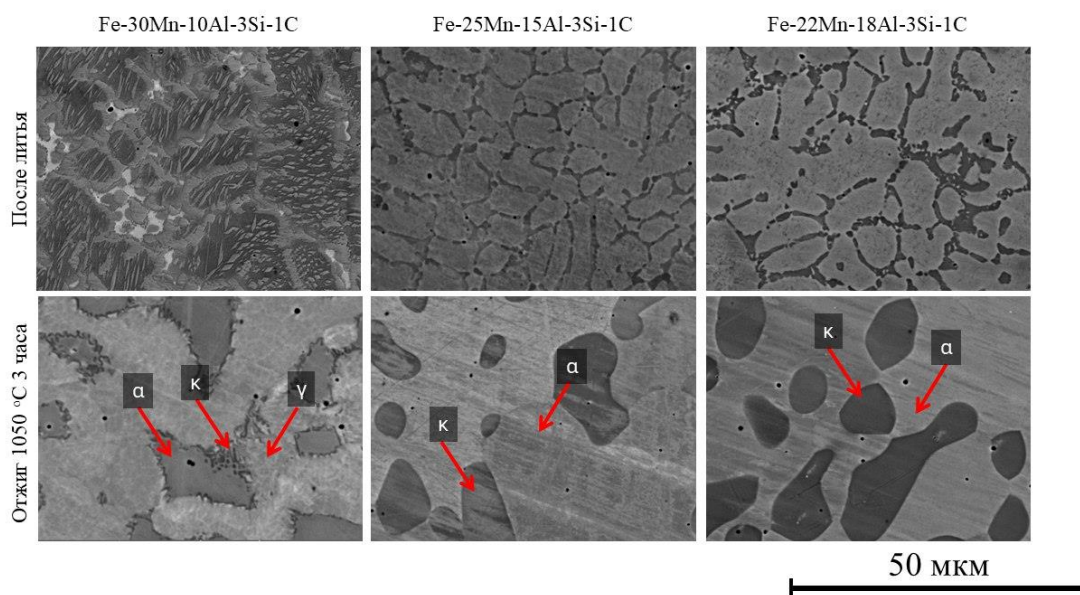


Рисунок 4. Микроструктура исследуемых сталей в литом и термообработанном состоянии.

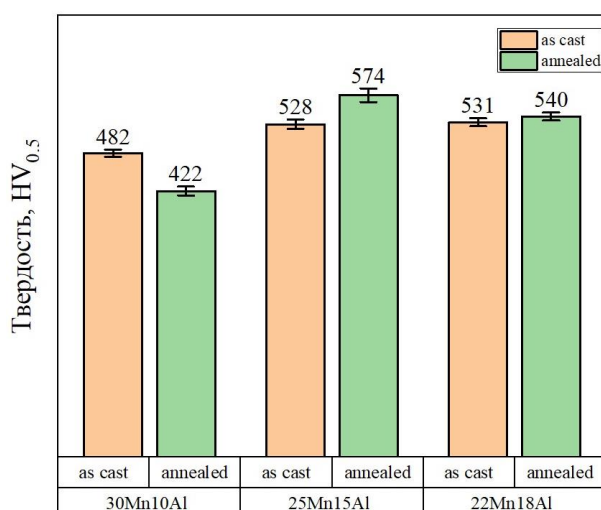


Рисунок 5. Твёрдость исследуемых сталей в литом и термообработанном состоянии.

По значениям твёрдости была произведена оценка значения предела текучести с использованием уравнения Табора [15]:

$$\sigma_{0,2} = \frac{9.81HV}{3} \quad (2)$$

С использованием построенной искусственной нейронной сети проведен расчёт предела текучести исследованных сталей в термообработанном состоянии. Результаты сравнения расчётных значений с применением ИНС и уравнения Табора представлены в таблице 1. Видно, что с увеличением концентрации алюминия растёт ошибка расчета, что связано с удалением от набора данных в обучающей выборке. Однако, средняя ошибка расчёта не превышает 15 %, что является достаточно хорошим результатом и позволяет

использовать построенную модель для прогнозирования прочности сталей на основе системы Fe-Mn-Al-C-Si.

Таблица 1. Сравнение расчётных и экспериментальных значений предела текучести.

Сталь	30Mn10Al	25Mn15Al	22Mn18Al
Предел текучести (расчёт по уравнению Табора), МПа	1380	1877	1766
Предел текучести (расчёт с использованием ИНС), МПа	1405	1750	1890

Выводы

1. В результате исследования показано, что частичная замена алюминием марганца в системе Fe-Mn-Al-C-Si с 10 до 15 % приводит к повышению твёрдости, однако дальнейшее увеличение алюминия до 18 % не даёт существенный прирост твёрдости.

2. Построена модель на основе искусственной нейронной сети, позволяющая прогнозировать прочность стали с повышенной удельной прочностью с погрешностью, не превышающей 15 %.

Список литературы

1. Bian X., Ma K., Liu Z.Y., Xiao B.L., Wang Q.Z., Ma Z.Y. Hot deformation behavior analysis of CNT/2009Al composite with bimodal heterostructure via constructing a new processing map // *Materials Characterization*. – 2024. – V. 212.
2. Lv X., Wang X., Lan A., Qiao J. Synergistic Effect of Al and Ni on Microstructure Evolutions and Mechanical Properties of Fe-Mn-Al-C Low-Density Steels // *Metals*. – 2024. – V. 14.
3. Li Z., Chen R., Wang Y., Gao L., Li X. Tailoring Strength and Ductility of an Fe-Mn-Al-C Low-Density Duplex Steel by Controlling the Cooling Path after Hot Rolling // *Advanced Engineering Materials*. – 2024. – V. 26.
4. Voron M., Semenko A., Shemet V. Microstructure, mechanical and high temperature properties of cast high Mn low-density steels alloying by small Lanthanum additions // *Materials Letters*. – 2024. – V. 355. – Pp. 135421.
5. Zhang F., Chen P., Wang P., Li X. Achieving Well-Balanced Strength and Ductility in Warm-Rolled Fe-30.5Mn-8Al-1.0C Lightweight Austenitic Steels via Aging Treatment // *Advanced Engineering Materials*. – 2024. – V. 26.
6. Zhang Q., Chen G., Hu H., Zheng W., Wan X., Xue Z., Xu G. Temperature dependence of the deformation behavior and mechanical properties of a Fe-Mn-Al-C low-density steel for cryogenic application // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – V. 33. – Pp. 3418–3426.
7. Liu J., Xie T., Xie Y., Xiao L., Lin Y. Microstructure and mechanical properties of Fe – 30Mn – 9Al – C – 3Ni low-density steel manufactured by selective laser melting // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – V. 33. – Pp. 4280–4289.
8. Ahmadi H., Rezaei Ashtiani H.R., Heidari M. A comparative study of phenomenological, physically-based and artificial neural network models to predict the Hot flow behavior of API 5CT-L80 steel // *Materials Today Communications*. – 2020. – V. 25. – Pp. 101528.
9. Kumar S., Karmakar A., Nath S.K. Construction of hot deformation processing maps for 9Cr-1Mo steel through conventional and ANN approach // *Materials Today Communications*. – 2021. – V. 26. – Pp. 101903.
10. Churyumov A., Kazakova A., Churyumova T. Modelling of the Steel High-Temperature Deformation Behaviour Using Artificial Neural Network // *Metals*. – 2022. – V. 12.
11. Huang W., Lei L., Fang G. Comparison Between Four Flow Stress Models Characterizing the Constitutive Behavior of Hot Deformation of 40Mn Steel // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2021. – V. 30. – Pp. 9149–9164.
12. Arun Babu K., Prithiv T.S., Gupta A., Mandal S. Modeling and simulation of dynamic recrystallization in super austenitic stainless steel employing combined cellular automaton, artificial neural network and finite element method // *Computational Materials Science*. – 2021. – V. 195. – Pp. 110482.
13. Jeong J.Y., Hong D.G., Yim C.H. Deep Learning to Predict Deterioration Region of Hot Ductility in High-Mn Steel by Using the Relationship between RA Behavior and Time-Temperature-Precipitation // *Metals*. – 2022. – V. 12.
14. Cheng P., Wang D., Zhou J., Zuo S., Zhang P. Comparison of the Warm Deformation Constitutive Model of GH4169 Alloy Based on Neural Network and the Arrhenius Model // *Metals*. – 2022. – V. 12.
15. Naik S.N., Walley S.M. The Hall-Petch and inverse Hall-Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V. 55. – Pp. 2661–2681.

Секция 10

Обработка материалов давлением

ЭКСТРУЗИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАЗНОРОДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Зиневич С.А.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студент физико-технического института
группа АТП-6-о-231

Научный руководитель к.э.н. Менюк С.Г.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
доцент кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. Статья обосновывает эффективность применения комплексного метода переработки отходов разнородных многослойных полимерных материалов на основе процесса экструзии с возможностью получения качественных композитных изделий. Отличительной особенностью предлагаемого решения является новая конструкция технологического оборудования для переработки под давлением разнородных вторичных полимерных многослойных материалов на основе метода экструзии, позволяющая обеспечить качественное адгезионное соединение смеси материалов и полимеров в структуре с изготовлением качественных экструзионных изделий разного функционального назначения.

Ключевые слова: экструзия, вторичная переработка, многослойные полимеры, адгезия, термопласты, совместимость

Введение

Полимерные материалы широко применяются для изготовления разнообразных электротехнических изделий, которые используются в машинах, аппаратах и приборах тяжелой, легкой, пищевой промышленности и сельского хозяйства. Основными положительными качествами полимеров являются высокие прочностные показатели, химическая стойкость к действию большинства агрессивных сред, хорошие диэлектрические свойства, масло и бензостойкость и пониженная горючесть. Однако, процедура переработки материалов, имеющих в своем составе разнородные полимерные и многослойные наполненные материалы должна быть максимально короткой и проходить в один цикл ввиду низкой термостабильности материалов. Практическая реализация процессов переработки таких вторичных полимерных материалов затруднена из-за несовершенства методики определения сбалансированного состава полимерной смеси, недостаточной изученности поведения расплава в зоне выдавливания экструдера, несовершенства конструкции экструзионного оборудования.

Вторичные материалы являются ценным сырьем для производства новых изделий. При их использовании мы значительно сокращаем стоимость получаемого нового изделия, а также решаем частично экологическую проблему переработки отходов, так как они являются источником вторичного сырья.

Значительную долю в общей структуре отходов занимают многослойные полимерные материалы. Указанные категории отходов образуются как на стадиях производства – производственные, так и на стадиях использования – бытовые. Применяя специальные технологии сбора, классификации, измельчения, отмывки и сепарации, сушки и наполнения мы можем преобразовать отходы во вторичные материалы. Обеспечив, таким образом,

возможность использования, возвращенного в сырьевой оборот материала для повторной переработки в новые изделия (рециклинг).

Современной и перспективной для дальнейшего развития технологий рециклинга является экструзия. В результате мы получаем изделие, обладающее хорошими эксплуатационными свойствами за счет того, что вторичный материал находится в слое многокомпонентной структуры, а хорошая адгезия обеспечивает структурную целостность и эксплуатационные свойства.

Материалы и методы

Исследование обосновывает эффективность применения комплексного метода переработки отходов многослойных полимерных материалов на основе процесса экструзии с возможностью получения качественных композитных изделий. Отличительной особенностью предлагаемого решения является новая конструкция технологического оборудования для переработки под давлением разнородных вторичных полимерных материалов на основе метода экструзии, позволяющая обеспечить качественное адгезионное соединение смеси материалов и полимеров в структуре в целом с изготовлением качественных изделий разного функционального назначения.

Практическое значение результатов состоит в использовании новой экструзионной технологии переработки многослойных полимерных материалов с получением многослойной структуры, которая содержит вторичное сырье промышленного и бытового происхождения, обеспечивающей сокращение стадий процесса и улучшение качества, получаемых изделий.

Предлагаемые для реализации в ходе исследования технические решения являются конкурентноспособными, так как в сравнении с описанными в литературе они являются менее затратными в производстве ввиду оригинальности предложенной конструкции и технологии. Технологический процесс экструзии обеспечивает более экономичную и экологически безопасную переработку многослойных полимерных отходов, представляющим собой комбинированный процесс термо-, гидро- и механохимической обработки исходного материала с приданием готовому продукту новой структуры и свойств. Метод экструзии обеспечивает быстрое и непрерывное выполнение в одном экструдере сразу нескольких технологических операций, и в частности: перемешивание, нагрев, сжатие, стерилизацию, и формовку изготавливаемого продукта, тем самым за непродолжительный отрезок времени, обеспечивая проведения в сырье всех процессов соответствующих длительной процедуре термообработки. Отличительной особенностью предлагаемого решения является возможность изготавливать новые качественные изделия и продукцию из разнородных многослойных полимерных материалов как совместно, так и отдельно одностадийным процессом на отечественном оборудовании.

Обсуждение и результаты

Различные конструкции зон и различное состояние перерабатываемых материалов определяют совершенно отличные от переработки первичного сырья зависимости для расчета перепада давления и производительности по длине секции и шнека в целом. Эти же зависимости вносят определенные коррективы в технологический и конструкторский расчет экструзионного оборудования.

При математическом описании работы экструдера по переработке разнородных полимерных отходов целесообразно рассматривать характеристики каждой зоны червяка в отдельности, если зона состоит из нескольких секций, то и каждой секции в зоне [1-4].

Функциональное деление червяка на различные зоны в действительности может и не совпадать с фактическим распределением физических состояний материала. В особенности это касается границы между зоной питания и зоной плавления, которая на практике определяется не очень четко, и положение которой в значительной мере зависит от таких характеристик режима экструзии, как температура корпуса, скорость вращения червяка и

производительность машины. Поэтому точное совпадение фактических и теоретических границ каждой из зон является чисто случайным.

Граница между зоной плавления и зоной расплава обычно также выражена очень нечетко. В конце червяка находится так называемая дозирующая зона, которая существенно отличается от остальных частей червяка [5-6].

Если дозирующая зона правильно спроектирована и червяк работает в нормальном режиме, то граница между зоной плавления и зоной расплава обычно располагается либо между секциями червяка, либо несколько смещается в сторону зоны плавления. Глубина винтового канала на выходе дозирующей зоны большей частью меньше, чем в предшествующих ей зонах. Дозирующая зона является той частью червяка, которая определяет величину производительности машины.

Таким образом, производительность экструдера по переработке комбинированных полимерных отходов и смесей вторичных полимеров соответствует производительности зоны дозирования. Производительность остальных зон определяется в зависимости от нее. В общем случае определение результирующего давления, развиваемого экструдером, заключается в суммировании перепадов давления, создаваемых на участках каждой секции шнека от загрузочного отверстия к патрубку (канал связи экструдера с головкой):

$$P_{\Sigma} = P_0 + \sum_{\Delta l}^L \Delta P(\Delta l) \quad (1)$$

где P_{Σ} – давление, развиваемое экструдером,
 L - эффективная длина шнека экструдера,
 Δl - длина микросекции (шаг по длине шнека),
 $\Delta P(\Delta l)$ - перепад давления на микросекции,
 P_0 - атмосферное давление.

Исключение составляют лишь случаи, когда в канале экструдера есть зоны, в которых канал экструдера не полностью заполнен полимерным расплавом. В этих зонах величина давления падает до значения P_0 , но с момента перехода в зону с полностью заполненным каналом накопление давления происходит по той же зависимости (1).

Примером подобного исключения является предлагаемая многосекционная конструкция шнека в соответствии с рисунком 1. Начиная от загрузочного отверстия до окончания барьерной секции величина давления накапливается от начальной P_0 на величины перепадов давления на каждой микросекции. По длине секции дегазации канал экструдера заполнен лишь частично, следовательно, давление в нем соответствует P_0 . После секции дегазации давление формования формируется в канале зоны дозирования, то есть коническая и цилиндрическая секция зоны дозирования является определяющей в многосекционном шнеке по созданию давления формования изделия.

Каждая из зон шнека экструдера по переработке вторичных разнородных полимерных отходов накладывает специфические требования на ее функционально-конструктивное оформление. Если при переработке первичного однородного сырья зонные различия могут вылиться лишь в различия по геометрическим параметрам зон при сохранении общей сути конструкции, то для получения качественного изделия из вторичных разнородных полимеров каждая зона может представлять различные по конструкции секции шнека, собранные механически в единый шнек.

Разработку схемы шнека экструдера по переработке вторичных разнородных многослойных полимерных отходов необходимо осуществлять в соответствии с функциональным разделением зон шнека экструдера. Так, зона питания червяка должна обеспечивать захват гранулированного материала у загрузочного отверстия и транспортирование его вдоль оси червяка с заданной производительностью [7-8]. В зоне

плавления гранулы материала размягчаются и уплотняются, превращаясь в результате в жидкую, не содержащую пустот массу. Размягчение материала происходит за счет вязкого трения и тепла, подводимого от нагревателей корпуса. Зона дозирования должна обеспечивать дальнейшую гомогенизацию расплавленного материала и подачу его под определенным давлением к головке.

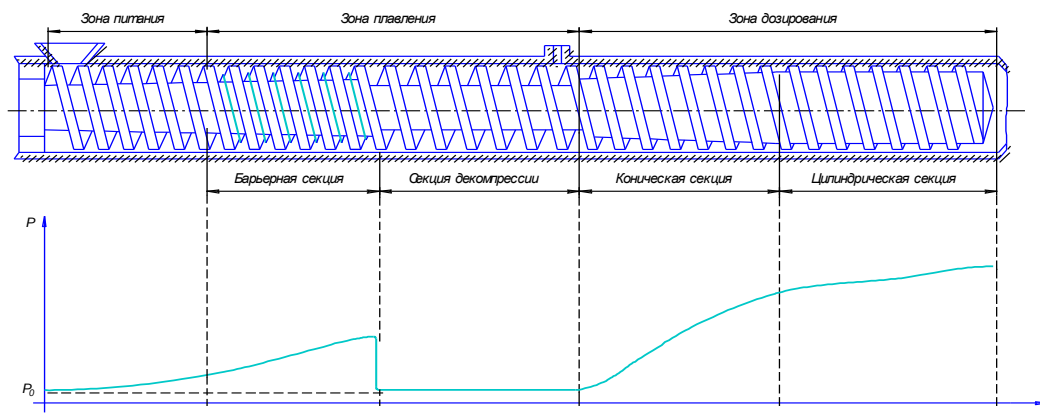


Рисунок 1. Распределение давления (P) в экструдере по длине (L) многосекционного шнека.

Выводы

На основании анализа особенностей свойств отходов многослойных полимерных материалов и качественного анализа работы экструзионного оборудования разработана новая конструкция многосекционного шнека для экструзионной машины.

На основании анализа технологического процесса экструзии определено, что этот процесс позволяет перерабатывать многослойное вторичное полимерное сырье различного происхождения и различных физических свойств и получать новые изделия не уступающие по качеству изделиям из первичного материала, однако необходимо совершенствование конструкции экструдера и подбор технологических параметров с учетом реологических особенностей вторичных материалов, с целью обеспечения требуемого качества готовых изделий, расширения номенклатуры перерабатываемого вторичного сырья и ассортимента готовых изделий;

Список литературы

1. В.В. Дядичев, А.В. Колесников, А.В. Дядичев Структурная схема системы автоматизированного управления процессом создания многокомпонентной смеси // Информационные системы и технологии в моделировании и управлении: сборник материалов III Всероссийской научно-практической конференции (г. Ялта, 21-23 мая 2018 г.). – Симферополь: ИТ "АРИАЛ", 2018. – с. 15 – 19.
2. В.В. Дядичев, А.В. Колесников, А.В. Дядичев, Е.А. Дядичева Модель формирования многослойной структуры заданного качества для процесса переработки вторичных строительных и полимерных материалов // Строительство и техногенная безопасность № 10 (62) – 2018: Научно-технический журнал по строительству и архитектуре – Симферополь: Антиква, 2018. – с. 97 – 102.
3. А.В. Дядичев, А.В. Колесников, Е.А. Дядичева Исследование многосекционного шнека для переработки биологических отходов // Известия сельскохозяйственной науки Тавриды № 14 (177) – 2018: Теоретический и научно-практический журнал – Симферополь: Управление редакционно-издательской деятельности ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», 2018. – с. 119 – 130.
4. В.В. Дядичев, А.В. Колесников, А.В. Дядичев Совершенствование экструзионного оборудования и технологии переработки вторичных комбинированных полимерных материалов и смесей // Динамика систем, механизмов и машин: Научный журнал. – Омск: Омский государственный технический университет, 2018. – С.162-167.
5. Dyadichev V. Mathematical Model of Coextrusion Molding of Polymer-concrete Building Structures /Valery Dyadichev, Andrey Kolesnikov, Aleksandr Dyadichev, Sergey Menyuk, Ekaterina Dyadicheva, Chornobay Svitlana // "E3S Web of Conferences": XXII International Scientific Conference on Advanced In Civil Engineering "CONSTRUCTION THE FORMATION OF LIVING ENVIRONMENT – 2019" (FORM 2019). – 2019, Vol 97, Art. No 02014. DOI: 10.1051/e3sconf/20199702014.

6. Dyadichev A.V. Model of preform deflected mode in the process of secondary polymer materials coextrusion processing / A.V. Dyadichev, V.V. Dyadichev, A.V. Kolesnikov, S.G. Menyuk, E.A. Dyadicheva, S.Ye. Chornobay // Journal of Physics: Conference Series: "Mechanical Science and Technology Update" (MSTU-2019). – 2019, Vol. 1260, Issue 6, Art. No 062005. DOI: 10.1088/1742-6596/1260/6/062005.

7. Патент РФ № 170651 от 03.05.2017 г. Экструдер для переработки разнородных вторичных полимерных материалов/ В.В. Дядичев, А.В. Дядичев, А.В. Колесников, С.Г. Менюк; ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», задекларировано № 2016150072, 19.12.2016 г. Опубликовано 03.05.2017 г. Бюл. № 13.

8. Патент РФ № 184933, дата регистр. 14.11.2018. Экструдер для переработки разнородных вторичных полимерных материалов/ В.В. Дядичев, А.В. Дядичев, Е.А. Дядичева, И.В. Дядичева; ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», задекларировано № 2018127273, 24.07.2018 г. Опубликовано 14.11.2018 г. Бюл. № 32.

ВЛИЯНИЕ ИЗВЕСТНЯКОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА КАЧЕСТВО ПОЛУЧАЕМЫХ ЭКСТРУЗИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Кожичкин В.М.

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
Студент физико-технического института
группа АТП-б-о-231

Научный руководитель к.э.н. Менюк С.Г.
ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»
доцент кафедры компьютерной инженерии и моделирования

Аннотация. Статья показывает влияние известнякового наполнителя при переработке вторичных и первичных полимерных материалов на получение качественных композитных изделий. Для отработки технологии и исследования процесса разрабатывается лабораторное технологическое оборудование. Создаваемый лабораторный технологический комплекс обеспечивает проведение исследований и получение новых образцов моно и композитных изделий из вторичных строительных и полимерных материалов различной структуры. Для определения прочности экструдата, получаемой в результате каждого опыта, использовалась разработанная экструзионная методика термообработки образцов экструдата.

Ключевые слова: экструзия, вторичная переработка, многокомпонентная смесь, адгезия, известняковый наполнитель, смешивание компонентов.

Введение

Вторичные материалы являются ценным сырьем для производства новых изделий. При их использовании мы значительно сокращаем стоимость получаемого нового изделия, а также решаем частично экологическую проблему переработки отходов.

Современной и перспективной для дальнейшего развития технологией рециклинга является экструзия. В результате мы получаем изделие, обладающее хорошими эксплуатационными свойствами за счет того, что вторичный материал находится в многокомпонентной структуре, а хорошая адгезия обеспечивает структурную целостность и эксплуатационные свойства.

Важной задачей исследования является создание технологии и конструкции экструзионной машины по переработке отходов строительных и полимерных материалов методом экструзии с многосекционными шнековыми экструдерами, адаптированной для изготовления новых однородных и композитных изделий.

Для отработки технологии и исследования процесса разрабатывается лабораторное технологическое оборудование. Создаваемый лабораторный технологический комплекс обеспечивает проведение исследований и получение новых образцов моно и композитных изделий из вторичных строительных и полимерных материалов различной структуры. При использовании специальной конструкции экструзионного оборудования возможно одним технологическим циклом преобразовать разнородные строительные и полимерные материалы в однородную массу из разных первичных составляющих, уменьшая уровень затрат энергоресурсов, повышая уровень экологической безопасности и снижая дополнительные нагрузки на локальные водоочистные сооружения, решая тем самым экологическую задачу и задачу энергосбережения.

Материалы и методы

Для проведения исследований были отобраны отходы от обжига известняка: крупный недопал и пушенка кальциевая и карбонатно-кальциевое сырье: смеси щебеночно-песчаные известняков разных месторождений Республики Крым.

В качестве известесодержащего сырья использовались крупный недопал и пушенка кальциевая.

Крупный недопал представляет собой зернистый продукт из неоднородных по виду материалов (горные породы различного генезиса) фракции от 0 до 40 мм.

Пушенка кальциевая - является отходом производства, продуктом оседающем на рукавных фильтрах известеобжиговых печей, представляет собой мелкодисперсный порошок серого цвета. Лазерный анализ размера частиц показал, что пушенка кальциевая состоит из частиц размером от 4 до 80 мкм. Большую часть гранулометрического состава составляют частицы размером от 15 до 30 мкм. Средний геометрический размер частиц составляет 15,5 мкм.

Обсуждение и результаты

Для исследования качества смешивания компонентов шнековыми секциями различных конструкций предлагается использовать фотолюминесцентные материалы. По их распределению в получаемой трубчатой заготовке мы можем сделать вывод о рациональности той или иной конструкции спешивающей секции экструдера для переработки полимерных и строительных отходов. Значение распределения наполнителя может быть получено с использованием оптических микроскопов высокой точности [1-3].

В соответствии с принятым критерием основное уравнение структуры должно отражать зависимость требуемого расхода первичного полимера m_{nn} от состава остальных компонентов (строительных и полимерных наполненных отходов $m_{но}$, смеси вторичных полимерных и строительных материалов $m_{вс}$, наполнителя m_n) с целью обеспечения однородности смеси для установленной нормативной прочности смеси для экструзионного изделия R_N :

$$m_{nn}^3 = f(m_{но}, m_{вс}, m_n, R_N). \quad (1)$$

Так как обязательным условием процесса приготовления экструзионного изделия является обеспечение нормативной прочности создаваемого многокомпонентного изделия и соответствующих реологических характеристик смеси для многокомпонентной структуры, то в качестве ограничений состава смеси логично использовать минимально допустимую прочность $R_{дон}$ смеси для экструзии и одну из реологических характеристик смеси для многокомпонентной структуры. Наличие последней в качестве ограничений является обязательным, так как, по консистенции, смесь должна обеспечивать минимальное сопротивление движению при ее транспортировании по формующим каналам экструзионной головки от экструдеров до выхода из головки, а также заполнять каналы головки с максимальной полнотой [4].

Известно, что реологические свойства структурированных смесей определяются двумя параметрами: вязкостью η и предельным напряжением сдвига τ_0 .

Вязкость смеси из отходов полимеров, строительных материалов является оптимальной, если приготовленная на ее основе смесь обладает минимально необходимой подвижностью (пластичностью). Оптимальную пластичность смеси $\Pi_{см}$ можно установить, как функцию динамической вязкости η и величины касательных напряжений, возникающих при перемещении смеси по каналам экструдера и головки τ .

Оптимальная пластичность смеси, удовлетворяющая требованиям транспортабельности, находится в пределах от 0,1 до 0,6 г/10 мин. Такая пластичность достигается при использовании наполнителявещающего соотношения от 0,2 до 0,6, т.е. при расходе наполнителя от 200 до 600 см³ на 1000 см³ смеси. При расходе наполнителя более 600 см³ смесь получается излишне вязкой и нетранспортабельной, а при расходе наполнителя

менее 200 см³ ухудшаются физико-механические свойства, влияющие на пластичность смеси в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1. Влияние расхода известнякового наполнителя на пластичность смеси.

№	Расход известнякового наполнителя, см ³ на 1000 см ³ смеси	Показатели пластичности смеси
1	<200	Ухудшаются физико-механические свойства, влияющие на пластичность смеси
2	200 – 600	Оптимальная пластичность смеси, удовлетворяющая требованиям транспортабельности
3	> 600	Смесь получается излишне вязкой и нетранспортабельной

Предельное напряжение сдвига τ_0 - это сила, которую надо приложить к смеси, чтобы началось ее течение. В дальнейшем, течение происходит по закону вязкой жидкости, как и при отсутствии структуры [5-6]. Поведение структурированных суспензий в общем виде может определяться уравнением применительно к вязкопластичным системам:

$$\tau - \tau_0 = \eta_{nl} \cdot \frac{dv}{dr} \quad (2)$$

где η_{nl} - коэффициент пластической вязкости;

$\frac{dv}{dr}$ - градиент скорости (скорость сдвига).

Предельное напряжение сдвига τ_0 также существенным образом зависит от используемого наполнителявжущего соотношения. Исходя из условий экструзии смеси в многокомпонентную структуру, и того, что смесь транспортируется по каналам экструдера и экструзионной головки, целесообразно принять, что предельное напряжение сдвига τ_0 приготовленной смеси должно быть меньше максимально допустимого τ_{0don} , т.е. имеется ограничение по части снижения расхода наполнителя, и использовать максимально допустимое напряжение сдвига τ_{0don} и напряжения сдвига смеси τ_0 в качестве параметра смеси. Выбор остановлен на данной реологической характеристике смеси, как наиболее важной с точки зрения предотвращения образования пробок и закупорок каналов.

Для определения прочности экструдата, получаемой в результате каждого опыта, использовалась разработанная экструзионная методика термообработки образцов экструдата, позволяющая сократить сроки испытаний. В соответствии с указанной методикой производилось изготовление образцов с последующим их твердением в естественных условиях и испытанием на одноосное растяжение.

Изготовление образцов заключалось в том, что в соответствии с условиями опыта на электронных весах взвешивались первичный полимер и вторичные отходы в количестве и определенном соотношении, достаточном для изготовления прутка диаметром 6 мм и длиной (160 ± 5) мм. Сухие компоненты тщательно перемешивались до получения однородной массы, после чего к ним добавлялось необходимое (согласно опыту) количество известнякового наполнителя. Приготовленная смесь засыпалась в экструдер, где происходил процесс экструзии в соответствии с рисунком 1. Затем изготовленные образцы кондиционировались до температуры окружающей среды при температуре 24°C и влажности 50% в течение 1 часа.

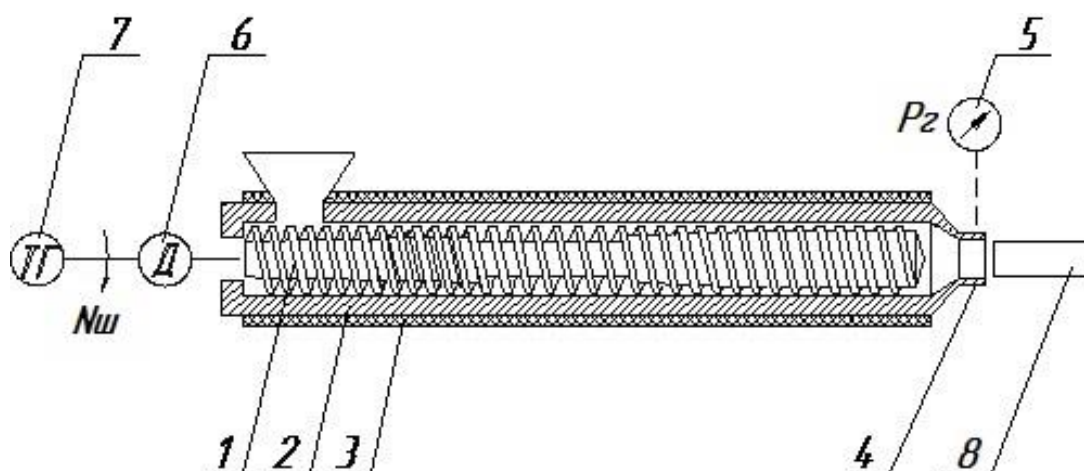


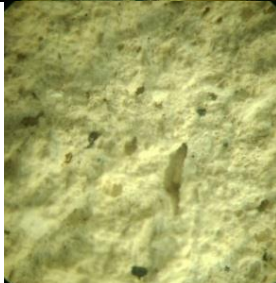
Рисунок 1. Общая схема процесса для изготовления образцов: 1 - шнек, 2 - цилиндр, 3 - нагреватели, 4 - экструзионная головка, 5 - датчик давления, 6 - двигатель, 7 - датчик частоты вращения шнека, 8 - строуполимерный пруток.

Охлажденные до температуры окружающей среды образцы испытывали на одноосное растяжение на разрывной машине с погрешностью не более 1% от измеряемой величины. Порядок испытаний определяется стандартной методикой. По специально отградуированной шкале машины брался отсчет соответствующий разрушающему усилию $R_{\max}$.

Прочность экструдата определялась как среднее арифметическое прочностей образцов, взятых для испытаний.

Исследования под оптическим микроскопом полученных образцов позволили выявить особенности микроструктуры готовых изделий в зависимости от вида используемых известняковых наполнителей. Результаты микроскопических исследований образцов представлены в виде таблицы 2.

Таблица 2. Результаты микроскопических исследований образцов готовых изделий.

1	Трубка диаметром 6 мм		Представляет собой структуру из хорошо сложенных угловатых и средне окатанных зерен известнякового наполнителя, равномерно расположенных в светло-серой матрице полимерного материала
2	Трубка рифленой формы диаметром 8 мм		Представляет собой однородную плотную структуру зерен на основе гипсового наполнителя равномерно расположенных в светло-серой матрице полимерного материала

Выводы

Разработан метод и получены аналитические зависимости для корректировок задания на расходы компонентов смеси, учитывающие наличие известнякового наполнителя в

основном материале и дополнительных порциях и позволяющие устранить влияние наполненности материалов смеси на прочность экструзионного изделия.

Высокий уровень взаимодействия компонентов в многокомпонентной структуре является основным критерием ее работоспособности и определяет технологию ее получения и качество готовых изделий. При взаимодействии известнякового наполнителя и расплава полимера соединение компонентов структуры возникает за счет обволакивания молекулами полимеров известнякового наполнителя.

Развитие сдвиговых деформаций в процессе совместного течения многокомпонентной смеси при первичном формовании обеспечивает максимальное сближение поверхности, вытеснение ингредиентов из зоны контакта и стимулирует образование прочного соединения в готовом изделии.

Список литературы

1. Гузеев В.В. Рациональный выбор добавок для композиций ПВХ / В.В.Гузеев // Полимерные материалы. - 2010. - №7-8. - С. 38-48.
2. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов. В.В. Производство изделий из полимерных материалов – М.: Профессия, 2004. – 464 с.
3. Пат. 173207 Российская Федерация, МПК В29С 47/38, В29В 7/42, В29В 11/06, В29В 17/00. Экструдер для переработки строительных и полимерных материалов / Дядичев В.В., Колесников А.В., Дядичев А.В., Менюк С.Г., Дядичева И.В.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «КФУ им В.И. Вернадского». - № 2017113460; задекларировано 18.04.2017; опубликовано 16.08.2017, Бюллетень №23. - 1 с.
4. Пат. 173206 Российская Федерация, МПК В29С 47/38, В29В 7/42, В29В 11/06, В29В 17/00. Экструдер для переработки строительных и полимерных материалов / Дядичев В.В., Колесников А.В., Дядичев А.В., Менюк С.Г., Дядичева И.В.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «КФУ им В.И. Вернадского». - № 2017113448; задекларировано 18.04.2017; опубликовано 16.08.2017, Бюллетень №23. - 1 с.
5. Lyubomirskiy N.V. Structuring of composite systems based on lime harden through carbonation and secondary limestone raw materials/ N.V. Lyubomirskiy, S.I. Fedorkin, A.S. Bakhtin, T.A. Bakhtina// Malaysian Construction Research Journal (MCRJ). – 2017, Vol. 23, No 3. –P. 15-26.
6. В.В. Дядичев, А.В. Колесников, А.В. Дядичев, Е.А. Дядичева Модель формирования многослойной структуры заданного качества для процесса переработки вторичных строительных и полимерных материалов // Строительство и техногенная безопасность № 10 (62) – 2018: Научно-технический журнал по строительству и архитектуре – Симферополь: Антиква, 2018. – с. 97 – 102.

ГИРИДНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ПЛАВЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ТВЕРДЫХ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гильфанов Р.Х.¹, Мокочунина Т.В.², Лимонов Д.Н.³

¹ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»
г. Пермь, Россия

²ООО «Научно-исследовательский институт зимних технологий и инноваций»
г. Пермь, Россия

e-mail: mokochunina@i-zi.ru

³ООО «УЗПМ»
г. Пермь, Россия

Аннотация. Разработан гибридный метод оценки плавящего действия твердых противогололедных материалов (ПГМ), заключающийся в видеофиксации процесса плавления льда гранулами ПГМ в климатической низкотемпературной камере при заданной температуре с дальнейшей цифровой обработкой полученных материалов и определением глубины проникновения гранул ПГМ в лед за интервалы времени 5, 10 и 30 минут. Разработанная методика позволяет оценить эффективность плавления льда действующими веществами в составе ПГМ в заданных климатических условиях.

Ключевые слова: противогололедные материалы, плавящее действие, эффективность плавления, глубина проникновения

Введение

Стандартом Российской Федерации, в соответствии с которым проводят определение свойств противогололедных материалов (далее – ПГМ), является ГОСТ 58426-2020 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы противогололедные. Методы испытаний» (далее ГОСТ) [1]. Согласно ГОСТ к свойствам эффективности плавления ПГМ можно отнести только плавящую способность, характеризующуюся массой льда, расплавленного одним граммом противогололедного материала за 3 часа при температуре минус 10 °С.

В зарубежной литературе сообщается о применении разных методов испытаний для определения плавящих характеристик ПГМ. В справочник по методам испытаний, который разработан в 1992 году в рамках Программы стратегических исследований автомобильных дорог (SHRP, США), включен метод испытания ПГМ на проникновение в лед (метод SHRP Н-205.3) [2]. Суть его заключается в нанесении гранул ПГМ на поверхность льда, обработанного специальным красителем, при регулируемой постоянной температуре окружающей среды в диапазоне от минус 4 до минус 15 °С и определении глубины проникновения (в мм) гранул в лед через 3, 5, 10, 15, 20, 30, 45 и 60 минут. При этом форма для замораживания льда представляет собой изделие из оргстекла с десятью цилиндрическими каналами верхним диаметром 10 мм и глубиной 35 мм.

Близкий метод определения глубины проникновения ПГМ в лед представлен в авиационном стандарте AS6211 [3]. Суть метода заключается в определении глубины плавления льда под действием окрашенного ПГМ через 5, 10 и 30 минут. Лед при этом замораживают в стеклянных пробирках. В дополнение перед тестируемыми пробирками устанавливается камера для возможности наблюдения плавящего поведения ПГМ.

В обоих указанных методах применяется замкнутая система, то есть образующийся при начальном контакте гранулы ПГМ со льдом рассол остается на поверхности льда, то есть фактически дальнейшее плавление льда осуществляет как непосредственно гранула ПГМ, так и образующийся рассол. Подобный принцип двойного плавления (гранулой и рассолом) уже учтен в методике определения плавящей способности, описанной в п.4.19 ГОСТ [1], в соответствии с которой лед замораживается в чашке Петри, а навеска ПГМ массой 2 г распределяется по поверхности льда. Наличие рассола затрудняет непосредственный контакт гранулы ПГМ со льдом.

Результаты и обсуждение

Для определения глубины проникновения гранулы ПГМ в лед была разработана методика со следующими основными характеристиками:

- нанесение ПГМ осуществлялось на поверхность льда с размерами не менее 10 x 20 см и толщиной 3 см, что позволяло образующемуся рассолу распределяться по поверхности льда в тонкую пленку, практически нивелируя его вклад в плавление;
- возможность наблюдать процесс одновременного плавления тремя индивидуальными гранулами ПГМ фракции 3-4 мм с близкими значениями масс, что позволило снизить время на получение трех параллельных статистически значимых результатов (Рисунок 1);

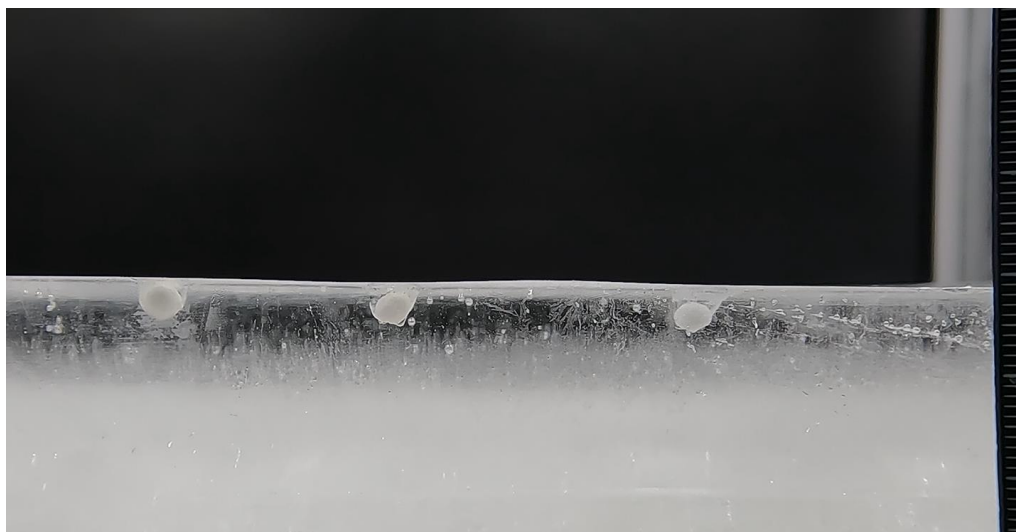


Рисунок 1. Пример кадра видеозаписи процесса плавления льда тремя гранулами ПГМ.

- отсутствие применения красителей, что снизило погрешность измерения в связи с возможным вкладом вещества красителя в полученный результат;
- применение климатической камеры с возможностью установки температуры в диапазоне значений от 0 до минус 30 °С и размещением внутри камеры стенда с требуемыми размерами;
- обработка полученных видеоматериалов осуществлялась с применением персонального компьютера, что позволило наиболее точно оценить глубину проникновения ПГМ в лед (с точностью 0,5 мм).

С применением разработанной методики была определена глубина проникновения трех гранул ПГМ в лед при температуре минус 15 °С за интервалы времени 5, 10 и 30 минут. Результаты показали сходимость значений трех параллельных испытаний в пределах погрешности (Рисунок 2).

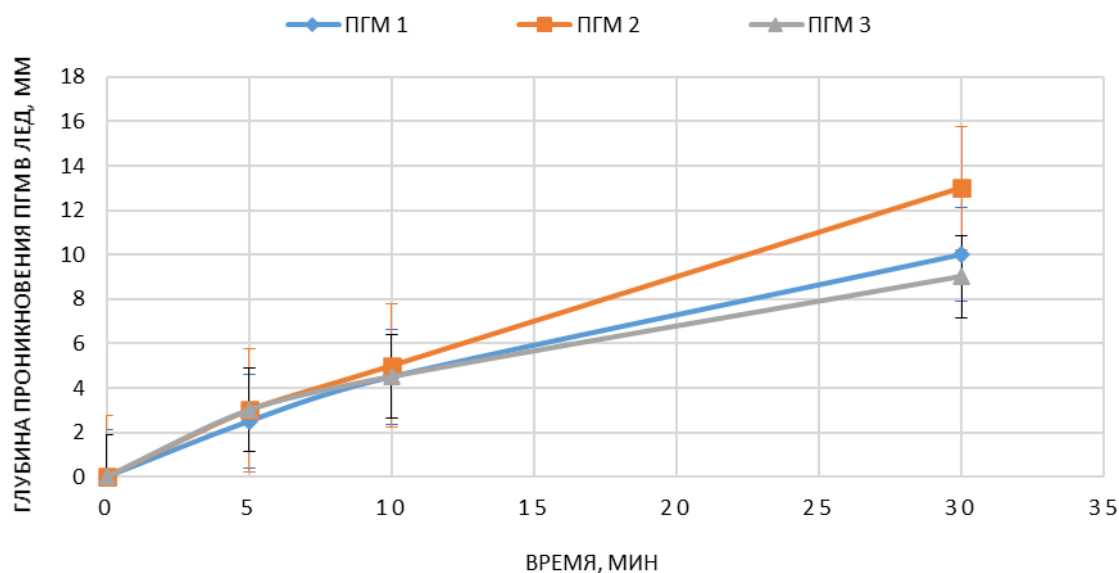


Рисунок 2. График зависимости глубины проникновения трех гранул ПГМ в лед от времени испытания.

Выводы

Разработан метод определения глубины проникновения гранул ПГМ в лед, позволяющий оценить эффективность плавления льда действующими веществами в составе ПГМ без вклада образующегося в процессе плавления рассола. Результаты показали высокую сходимость полученных результатов в пределах погрешности.

Список литературы

1. ГОСТ 58426-2020 «Дороги автомобильные общего пользования. Материалы противогололедные. Методы испытаний». – Введ. 2020-12-01. – М.: Стандартиформ, 2020. – 57 с.
2. Chappelow, C. C., A. D. McElroy, R. R. Blackburn, D. Darwin, F. G. de Noyelles, and C. E. Locke (1992) Handbook of Test Methods for Evaluating Chemical Deicers. National Research Council, Report number: SHRP-H-332.
3. AS6211 Ice Penetration Test Method for AMS1431 and AMS1435 Runway Deicing/Anti-icing Products, Aerospace Standard AS6211, SAE International, 2021.

МАГНИТНЫЙ КОНТРОЛЬ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Мирошников В.В., Гречишкина Н.В., Дикий Р.А.

ФГБОУ ВО «Луганский государственный университет им. В. Даля»

Для контроля дефектов деталей сложной геометрической формы используются зондирующие устройства, создающие магнитные и электромагнитные поля за счет тока, проходящего по объему материала контролируемой детали (рис. 1).

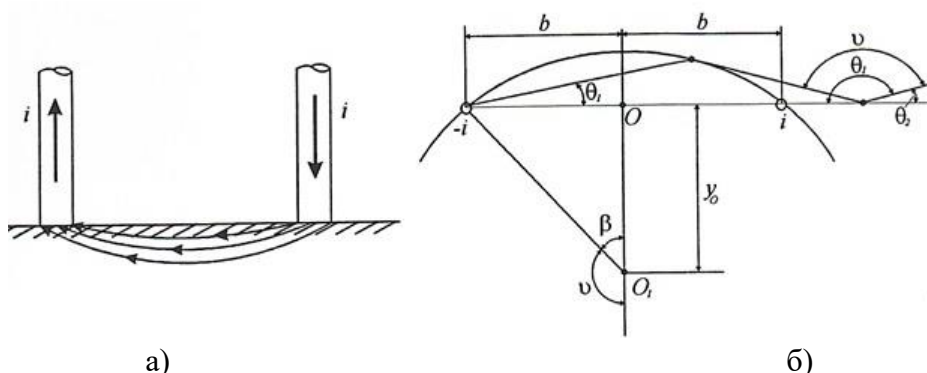


Рисунок 1. К расчету линий равного магнитного потенциала.

Предлагается следующая методика расчета таких зондирующих устройств.

В качестве геометрической модели намагничивания принимается модель, показанная на рис. 1, и представляющая собой два провода, по которым протекает постоянный ток разного направления.

Уравнение линий равного потенциала имеет вид [1]

$$\varphi_M = -\frac{i}{2\pi}(\theta_2 - \theta_1) \text{ или } \theta_2 - \theta_1 = \vartheta = \text{const},$$

то есть является дугой окружности, пересекающей с проводами (рис. 1, б).

Координаты центра окружности $x_0 = 0$; $y_0 = -ctg\beta$. Можно записать, что

$$y_0 = -b \cdot ctg(\pi - \vartheta) = b \cdot ctg\vartheta.$$

Если $\vartheta = \pi$, $y_0 = \infty$ и уравнением линии равного потенциала является прямая, соединяющая точки $-b$ и b , потенциал этой линии равен i . Для перехода с линии одного потенциала на линию другого, соседнего, необходимо изменять угол ϑ на постоянную величину $\Delta\vartheta$. Значения магнитного потенциала находятся во всех точках плоскости области с дефектом. Известные значения магнитного потенциала позволяют определить плотность простого слоя поверхностных зарядов путем решения уравнения Фредгольма 1-го рода, которое решается численным методом модифицированных квадратур.

В магнитной изотропной среде потенциал каждой точки Q ферромагнитной поверхности с распределенными зарядами простого слоя равен

$$\varphi(Q) = \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_S \frac{\sigma(P)}{|\vec{r}_Q - \vec{r}_P|} dS,$$

где P, Q – точки источника и наблюдения;

σ – поверхностная плотность магнитных зарядов простого слоя.

Считается, что

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} \varphi(Q) = 0. \quad (1)$$

Из теории потенциала известно [1], что функция потенциала непрерывна при переходе точки Q на поверхность S , тогда из (1) следует интегральное уравнение

$$\bar{A} \cdot \bar{\sigma} = \bar{\varphi}, \quad (2)$$

здесь $\bar{A}$ – интегральный оператор, равный

$$\bar{A} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_S \frac{1}{|\bar{r}_Q - \bar{r}_P|} dS. \quad (3)$$

Поскольку интегральное уравнение (2) является сингулярным, при его численном решении применяется метод модифицированных квадратур, суть которого сводится к следующему. Поверхность области с дефектом разбивается на N прямоугольных элементов разных размеров, площадь каждой элементарной площадки ΔS_j . Предполагается, что на каждой площадке $\sigma_j = \text{const}$ и $\varphi_i = \text{const}$. Здесь j, i – точки источников и точки наблюдения. Тогда (2) превращается в систему линейных уравнений:

$$[A][\sigma] = [\varphi].$$

Уравнение для j – ой точки ($j = \overline{1, N}$), лежащей в геометрическом центре элементарной площадки ΔS_j , записывается с учетом того, что интеграл по всей поверхности S разбивается на интеграл по поверхности $S/\Delta S_j$, который аппроксимируется методом прямоугольников, и интеграл по поверхности элементарной площадки ΔS_j , который берется в аналитической форме [2] равен

$$\varphi_i = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sigma_j \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \Delta S_j + \sigma_j \int_{\Delta S_j} \frac{1}{|\bar{r}_{Pij}|} dS_j \right]. \quad (4)$$

Найденные значения плотности простого слоя магнитных зарядов используются для расчета магнитного поля в контролируемой области детали.

Если стороны прямоугольной площадки $\Delta a_j, \Delta b_j$ то интеграл в (2) равен

$$\int_{\Delta S_j} \frac{1}{|\bar{r}_{Pij}|} dS_j = \int_0^{a_j} d\xi \int_0^{b_j} \frac{1}{\xi^2 + \eta^2} = \Delta a_j \text{arcsch} \frac{\Delta b_j}{\Delta a_j} + \Delta b_j \text{arcsch} \frac{\Delta a_j}{\Delta b_j}. \quad (5)$$

Таким образом, элементы матрицы $[A]$ равны:

$$[A] = [a_{ij}],$$

при $i \neq j$

$$a_{ij} = \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \Delta a_j \Delta b_j,$$

при $i = j$

$$a_{ij} = \Delta a_j \text{arcsch} \frac{\Delta b_j}{\Delta a_j} + \Delta b_j \text{arcsch} \frac{\Delta a_j}{\Delta b_j}.$$

Источником магнитного поля также служат два провода с током, касающиеся контролируемой поверхности. При этом считается, что ток в проводнике известен и требуется найти поле внутри и вне металла. Такая задача рассматривалась в [3]. Задача сначала решается для δ – образного токового элемента, лежащего вне металлического изделия, когда удовлетворение условиям сопряжения на границе раздела сред возможно обычным способом, а результат суммируется по всем токовым элементам. Предполагается, что вертикальный бесконечно тонкий провод расположен в области $z>0$ (рис. 2) и касается плоскости $z=0$ в точке $x=a, y=b$. Ток в проводнике (сторонний) силой I зависит от времени t по гармоническому закону ($e^{j\omega t}$). Найдено [3], что при $z=0$

$$\begin{pmatrix} H_{1x} \\ H_{1y} \end{pmatrix} = \frac{I}{2\pi r} \begin{pmatrix} -\frac{\partial r}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial x} \end{pmatrix}, \quad r = |\bar{\rho} - \bar{\rho}_0|.$$

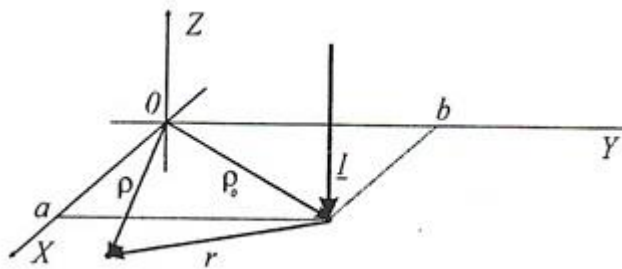


Рисунок 2. К расчету поля зондирующего источника.

То есть, по сути дела, получается тот же результат, что и при вышерассмотренном случае постоянного магнитного поля.

Внутри металла напряженность магнитного поля рассчитывается по формуле [3]:

$$\begin{pmatrix} H_{2x} \\ H_{2y} \end{pmatrix} = \frac{I}{2\pi r} \begin{pmatrix} -\frac{\partial r}{\partial y} \\ \frac{\partial r}{\partial x} \end{pmatrix} \left\{ e^{\beta \cdot z} + \frac{z}{R} e^{-\beta \cdot R} \right\},$$

где $R^2 = r^2 + z^2$; $\beta = \sqrt{j \cdot \omega \cdot \mu_2 \cdot \sigma_2}$; $\mu_2 \cdot \sigma_2$ – магнитная проницаемость и проводимость металла контролируемой детали.

$$\begin{pmatrix} E_{2x} \\ E_{2z} \end{pmatrix} = -\frac{I}{2\pi\sigma_2 r} \begin{pmatrix} \frac{\partial r}{\partial x} \\ \frac{\partial r}{\partial y} \end{pmatrix} \left\{ \beta \cdot e^{\beta \cdot z} + \frac{z^2 - \beta \cdot z \cdot R}{R^3} e^{-\beta \cdot R} \right\},$$

$$E_{2z} = -\frac{1}{2\pi\sigma_2} \cdot \frac{z}{R^3} (1 + \beta \cdot R) \cdot e^{-\beta \cdot R}.$$

Список литературы

1. Нейман Л.Р., Демирчян К.С. Теоретические основы электротехники. Часть 2 – Л.: Энергия, 1994. – 407 с.;
2. Дякин В.В., Кайбичева С.Л. Об одном методе решения задач электропотенциального контроля // Дефектоскопия. – 2001. – №4. – С. 41-48;
3. Курбатов П.А., Аринчин А.С. Численный расчет электромагнитных полей. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 168 с.

МОНИТОРИНГ ЦЕЛОСТНОСТИ ЗУБЬЕВ ШЕСТЕРЕН В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Мирошников В.В.¹, Гречишкина Н.В.², Неделько А.А.

ФГБОУ ВО «Луганский государственный университет им. В. Даля»
e-mail: ¹proectormvv@mail.ru, ²natalisha.grech@mail.ru

Существует два способа определения дефекта зубчатого колеса, которые в основном располагаются у основания зуба.

Один способ предполагает пропускание тока по зубчатому колесу через электроды (рис. 1). При пропускании тока вектор напряженности направлен перпендикулярно линии, соединяющей точки касания электродов. Поэтому феррозонд, ось которого совпадает с этой линией, практически нечувствителен к зондирующему полю. При наличии дефекта поле вблизи феррозонда искажается, появляется составляющая вектора напряженности магнитного поля, которую измеряет феррозонд.

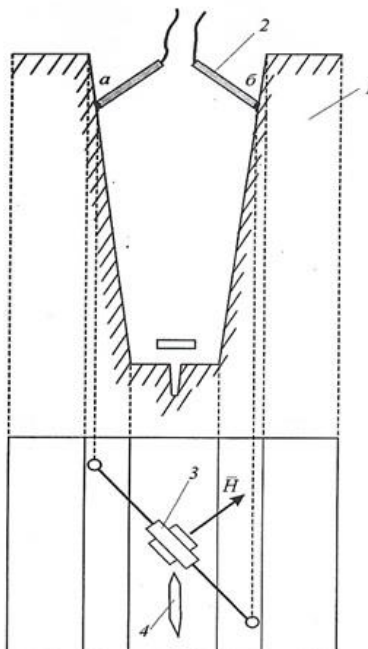


Рисунок 1. Геометрическая модель впадины зубчатого колеса и размещение элементов дефектоскопа: 1 - зубчатое колесо; 2 - электроды; 3 - феррозонд; 4 – дефект.

Внутри металла напряженность магнитного поля [1] рассчитывается по формуле:

$$\begin{pmatrix} H_{2x} \\ H_{2y} \end{pmatrix} = \frac{I}{2 \cdot \pi \cdot r} \begin{pmatrix} \frac{dr}{dy} \\ \frac{dr}{dx} \end{pmatrix} \left\{ e^{\beta z} + \frac{z}{R} e^{-\beta R} \right\},$$

где $R^2 = r^2 + z^2$; $\beta = \sqrt{j \cdot \omega \cdot \mu_2 \sigma_2}$; μ_2 , σ_2 – магнитная проницаемость и проводимость металла контролируемой детали.

Делается развертка площади впадин между зубьями (рис.2). Площадь той развертки разбивается на элементарные площадки и наносятся эквипотенциальные линии так, чтобы потенциал каждой площадки был известен. Путем решения интегрального уравнения

$$\overline{A} \cdot \overline{\sigma} = \overline{\varphi},$$

здесь $\bar{A}$ – интегральный оператор, равный

$$\bar{A} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \int_S \frac{\bar{1}}{|\bar{r}_Q - \bar{r}_P|} dS$$

находится значение плотности простого слоя.

Эти значения плотности зарядов дают возможность рассчитать напряженность поля помехи [2], вызванной краевым эффектом, по следующей формуле

$$\bar{H} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \sum_{j=1}^N \sigma_j \int_{\Delta S_j} \frac{\bar{R}_{ij}}{R_{ij}^3} dS_j$$

где σ_j – значение плотности магнитных зарядов в центре элементарной прямоугольной площадки;

R_{ij} – вектор из точки источника в точку наблюдения;

N – количество элементарных площадок.

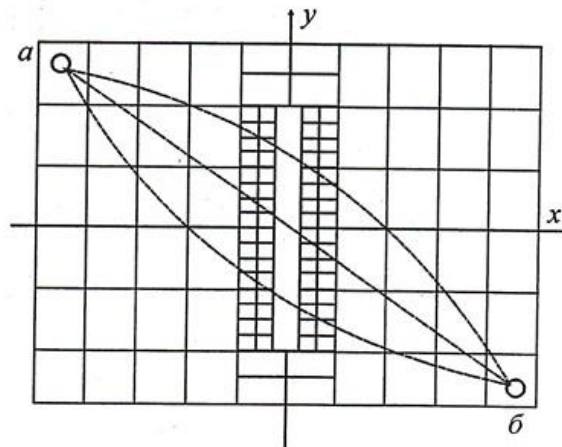


Рисунок 2. Разбиение поверхности зубчатого колеса на ЭП.

Поле дефекта рассчитывается путем решения уравнения:

$$\sigma(Q) - \lambda L[\sigma(P)] = 2\mu_0 \lambda H_{ст п}(Q),$$

где Q, P – точки наблюдения источника;

$H_{ст п}$ – нормальная составляющая напряженности зондирующего поля над поверхностью контролируемой детали.

Второй способ обнаружения трещин у основания зуба основан на традиционном намагничивании области контроля (рис. 3)

Намагничивание производится электромагнитным полем частотой порядка 10^3 Гц. Феррозонд расположен перпендикулярно стенкам зуба. Измерение производится в радиоимпульсном режиме. Недостатком этого метода является наличие высокого уровня электромагнитного приложенного поля, которое необходимо компенсировать. Преимуществом, по сравнению с предыдущим методом, есть отсутствие контактных проводов для намагничивания области контроля.

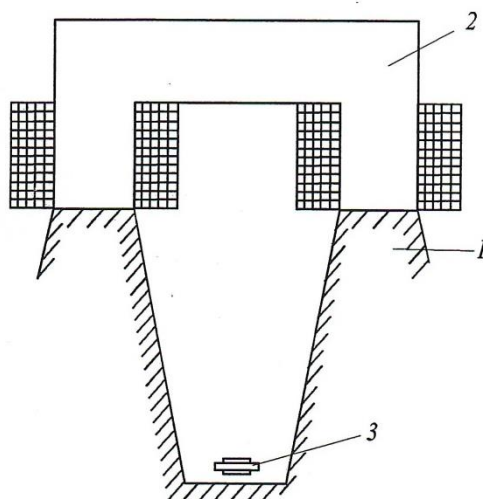


Рисунок 3. Магнитная система дефектоскопа с П-образным намагничивающим устройством: 1 - зубчатое колесо; 2 - П-образный электромагнит; 3 – феррозонд.

Расчет второй магнитной системы производится с помощью математической модели, основой которой является система интегральных уравнений Фредгольма 2-ого рода [3], к которой сводится краевая задача для поля вектора $\vec{H}$

Результаты численных экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты численных экспериментов.

Зондирующее устройство	Намагничивающий ток, Ф, $f=50$ Гц	Максимальное значение напряженности поля дефекта, А/м	Размеры дефекта $h \times 2b$, м
Пропускание тока	5	52,6	$0,5 \cdot 10^{-3} \times 0,5 \cdot 10^{-3}$
Пропускание тока	5	58,0	$1,0 \cdot 10^{-3} \times 0,25 \cdot 10^{-3}$
Пропускание тока	15	59,2	$0,5 \cdot 10^{-3} \times 0,5 \cdot 10^{-3}$
Электромагнит	2,5	18	$0,5 \cdot 10^{-3} \times 0,5 \cdot 10^{-3}$
Электромагнит	2,5	24	$1,0 \cdot 10^{-3} \times 0,25 \cdot 10^{-3}$

Результаты численных экспериментов дают основание считать, что схема построения измерительного преобразователя с током, в качестве источника зондирующего поля, более эффективна.

Список литературы

1. Нейман Л.Р. Теоретическая электротехника: Избранные труды. -Л.: Наука, 1988.-334 с.
2. Бурцев Г.А., Федорищева Э.Э. Простая аппроксимация магнитостатических полей поверхностных дефектов и неоднородностей // Дефектоскопия. -1974.-№2.-С. 111-119.
3. Толмачев С.Т. Специальные методы решения задач магнитостатики. - К.: Вища школа. - 1983.-344 с.

УДК 621.7

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ СТЕЛКИ С
ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Гневашев Д.А.¹, Яфаева Р.А.²

Московский политехнический университет
Москва, Россия

¹к.т.н. e-mail: dengnevashev@mail.ru

² e-mail: r.yafaeva@mail.ru

Аннотация. В работе представлено исследование технологических особенностей процесса производства индивидуальной ортопедической стельки с применением аддитивных технологий. Исследованы особенности FDM (Fused Deposition Modelling) технологии-применения для решения вопросов изготовления индивидуальной ортопедической стельки.

Ключевые слова: Аддитивные технологии, 3D-принтер, печать FDM, ортопедическая стелька, индивидуализация, технология производства, TPU-95A.

Введение

В настоящее время аддитивное производство (АП) все больше и больше охватывает различные отрасли промышленности для создания как прототипа так и изделия для функционального применения [1]. Наибольшее применение АП находит в области медицины, народного хозяйства, машиностроения и т.д.

В Московском Политехническом Университете особое значение отдают изучению свойств материалов и технологий аддитивного производства[2-4]. Большое внимание уделяется в изучении различных свойств материалов на основе инженерных пластиков и фотополимеров [5,6], а так же материалов применяемых в медицине [7].

В данной статье рассматривается методика подбора материала и отработка режимов 3Д печати для создания индивидуальной ортопедической стельки, на основе применения FDM - технологий. Этот подход позволит создавать изделия, обладающие высокой степенью индивидуализации, что значительно повысит их эффективность и комфорт для пользователей. Также, применение 3D-технологии сократит время производства и снизит затраты на производство. Экономический эффект разработки и реализации данной работы заключается в возможности снижения затрат и получении высокого уровня точности и качества продукции, что позволит увеличить доходную составляющую при коммерциализации проекта.

Анализ проблемы

На сегодняшний день существуют методы создания индивидуальных ортопедических стелек, которые можно назвать традиционными. К ним относятся такие технологии, как создание стелек по гипсовому слепку, с использованием заготовок и с применением вакуумно-компрессорных подушек; метод производства с использованием заготовок [8]; метод гипсового слепка [9].

Каждый из традиционных методов имеет свои преимущества, но есть и недостатки такие, как высокая стоимость готовых изделий, зависимость от человеческого фактора, ограниченные возможности для полной индивидуализации и в некоторых случаях длительный процесс производства. Современные альтернативы, такие как аддитивные

технологии, позволяют эффективно устранить эти проблемы. 3D-технологии дают возможность проводить точную цифровую адаптацию моделей к анатомическим особенностям стопы пациента, что значительно сокращает время изготовления и повышает качество конечного изделия. Эти преимущества делают аддитивные технологии перспективным направлением для производства высококачественных ортопедических стелек с индивидуальным дизайном.

Выбор технологии и материалов

Существуют различные технологии, подходящие для 3Д печати ортопедических стелек. Среди них можно выделить SLA, DLP, SLS и FDM, имеющих широкую гамму материалов, позволяющую печатать гибкими материалами, что является важным аспектом при создании стельки. Анализируя технологии 3-Д печати результате, для создания индивидуальной ортопедической стельки, в рамках этой работы, была выбрана технология FDM или экструзия материала.

Достоинствами этой технологии являются относительно низкая стоимость оборудования и материалов, менее трудоемкий процесс постобработки, как правило, механическая; широкий ассортимент материалов, а именно возможность использования эластичных материалов. Среди недостатков можно выделить низкую размерную точность и разрешение по сравнению с другими технологиями 3D-печати, в результате технология не подходит для моделей со сложной геометрией и мелкими деталями; конечный продукт может иметь видимые линии слоев.

Таким образом, технология FDM в наибольшей мере подходит для выполнения изделия, так как она наиболее экономична, затрачивает меньшее количество времени, обладает всеми необходимыми параметрами, а именно позволяет использовать гибкие и эластичные материалы для печати, что необходимо при создании ортопедических стелек. Имеющиеся недостатки возможно устранить при обработке изделия по завершению печати.

Подбор материала, а именно пластиковую нить, применяемую для 3D-печати по технологии FDM, обладающую всеми необходимыми свойствами для ортопедической стельки основывался на следующих значениях: гибкость, упругость, твердость, высокая износостойкость, прочность. Так, для подбора материала применяться морфологический разбор, для подробного анализа и выявления наиболее подходящего филамента.

В результате исследования материалов применяемых в FDM технологии были выбраны материалы Esun eTPU-95A, Esun eLastic, Raise3D TPU-55D Premium, BFlex Bestfilament, TPU Soft Bestfilament, BFGummy Bestfilament, так как они имеют относительно подходящую степень твердости и по свойствам и показателям близки к характеристикам материала, применяемого в уже существующих методах изготовления. Стоимость материалов и технические характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Технические характеристики материалов

Св-ва \ Мат-л	eTPU-95A	Esun eLastic	Raise3D TPU-55D	BFlex	TPU Soft	BF Gummy
Стоимость, руб./кг.	3400	4200	8100	980	5580	2300
Твердость по Шору	5A	85A	55D	40D	40D	82A
Плотность, г/см ³	1,43	1,14	1,22	1,15		1,21
Предел прочности, МПа	32	32	29.3	20.6	22	22
Отн. удл. при разрыве, %	420	420	330	920	550	550

Таким образом, по результатам морфологического разбора, полиуретановый термопластичный эластомер eTPU-95A и TPU-55D, является наилучшим решением для печати ортопедической стельки. Оба материала имеют сходную по Шору степень твердости, что позволило выбрать их для создания комфортной и удобной стельки с нужной жесткостью и эластичностью.

Данный материал обладает всеми необходимыми характеристиками, такими как хорошая износостойкость, высокая функциональность, относительная легкость при использовании в печати, доступность для приобретения, достаточно хорошая химическая стойкость, относительно невысокая стоимость.

Разработка технологического процесса и подготовка к 3Д печати при изготовлении индивидуальной ортопедической стельки

Технологический процесс создания индивидуальной ортопедической стельки состоит из нескольких этапов представлен на рисунке 1:

1. получение оттиска стопы человека с использованием специализированного кинетического песка (формирует и «запоминает» форму поверхности (рисунок 1 а);
2. сканирование сформированного оттиска стопы человека, для работы использовался ручной 3D-сканер "RangeVision Neopoint Max", отличающийся высокой точностью и скоростью сканирования, что позволяет получать качественные и детализированные модели (рисунок 1 б);
3. обработка отсканированной модели с применением программного обеспечения «Revo Scan», где были удалены все лишние элементы снимка (рисунок 1.в).
4. моделирование прототипа стельки с применением функций «Интерактивное выравнивание», «Автоматическое разбиение», «Подогнать по сетке», «обрисовка эскиза» получаем электронную цифровую модель исследуемой стельки (рисунок 1 г);
5. подготовка к печати (выбор 3Д принтера, подбор материала, отработка режимов печати (рисунок 2 а);
6. печать прототипов ортопедических стелек по подобранным режимам печати (рисунок 2 б);
7. при необходимости дополнительная пост-обработка (удаление неровностей кромок, возможных паутинок ниток, сглаживание торцев) (рисунок 2 в).

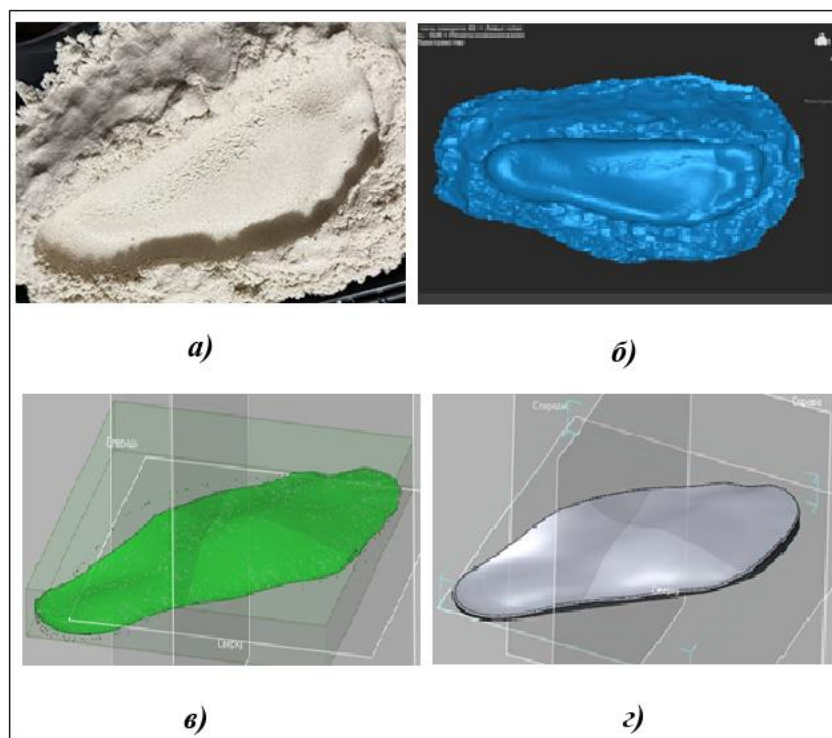


Рисунок 1. Последовательность технологического процесса изготовления ортопедической стельки (создание цифровой модели).

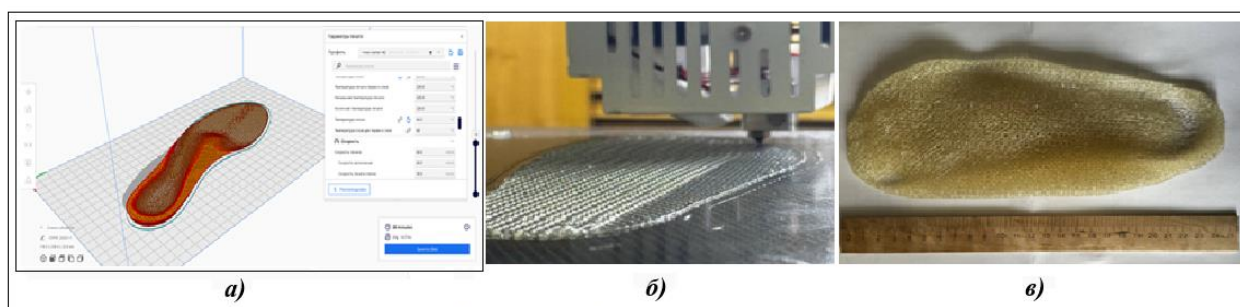


Рисунок 2. Последовательность технологического процесса изготовления ортопедической стельки (получение прототипа).

Для изготовления прототипа стельки использовался принтер Isun FLX 2, который обладает высокой точностью и надежностью в работе.

Процесс печати включал в себя настройку принтера для оптимального использования выбранных материалов, а именно калибровку. Были установлены соответствующие параметры температуры печати, скорости и заполнения модели, чтобы обеспечить наилучшее качество и прочность конечного изделия.

Для подготовки модели к печати использовался слайсер "UltiMaker Cura" [10]. С его помощью была выполнена детальная настройка печати, а также проверка модели на наличие возможных проблем, таких как перекосы или несоответствия. Были установлены соответствующие параметры температуры печати, скорости и заполнения модели, чтобы обеспечить наилучшее качество и прочность конечного изделия.

Для получения качественного изделия необходимо рассмотреть подробно настройки печати:

Толщина слоя - учитывая характеристики принтера, который будет использоваться, можно задать высоту слоя – 0,4 мм, высоту первого слоя – 0,3мм.

Стенки - толщина стенки, которую можно задать – 0.8мм, соответственно, количество линий стенки – 1. Такую настройку можно задать для большей скорости печати.

Заполнение и тип заполнения - можно поставить 20% или 30%, так как образец должен быть и достаточно прочным, но при этом гибким. Также, имеет смысл обратиться к типам заполнения. Наиболее подходящие типы: сетка, линии, зигзаг.

Материал - TPU -95A и TPU -55D для получения качественно выполненного конечного изделия.

Температура - от 220⁰С до 235⁰С для сопла и от 25⁰С до 60⁰С для стола.

Скорость - в работе были опробованы разные скорости печати, значения которых 50 мм/с, 60 мм/с, 80 мм/с.

Поддержка - в работе поддержки не используются, так как изделие полностью распределяется на поверхности стола.

Учитывая все параметры 3Д печати были получены различные варианты прототипов изделий ортопедической стельки которые представлены в таблице 2.

Полученные прототипы детали стелька ортопедическая для испытания на эксплуатационный ресурс и эргономику были переданы в медицинский центр.

Результаты исследований и выводы

Аналитическое и экспериментальное исследование выявило различное поведение полимеров, используемых в технологии FDM, а также доказало зависимость выбора режимов печати с характеристиками и качеством изделия. Согласно таблице 1, рекомендуемые материалы для получения изделия типа ортопедическая стелька рекомендуется брать полиуретановый термопластичный эластомер eTPU-95A и TPU-55D.

Таблица 2. Экспериментальные значения по производству стельки.

Образец	Параметры печати	Фото прототипа после печати	Результаты
1-1	материал TPU -95A; заполнение –30%, тип заполнения – зигзаг с углами 0°,45°,90°, -45°; температура сопла 235 °С, температура стола -60°С; скорость печати – 60 мм/с; перемещение – величина отката 6 мм, скорость отката 25 мм/с; вес- 37-38г; время печати – 38мин.		по краям виднеются неровности, так же при печати образовалась паутина, что свидетельствует о том, что могла быть подобрана неверно температура или же ретракт, а материал не успевал охлаждаться.
1-2	материал TPU-95A; заполнение –30%, тип заполнения – зигзаг с углами 00,450,900,-450; температура сопла 230 0С, температура стола -600С; скорость печати – 50 мм/с; перемещение – величина отката 6мм, скорость отката 25 мм/с; вес- 37-38г; время печати – 44мин.		Качество печати лучше первого образца, так как скорость меньше, образовалась паутина и края неровные.
1-3	материал TPU-95A; заполнение –30%, тип заполнения – зигзаг с углами 00,450,900,-450; температура сопла 220 0С, температура стола -300С; скорость печати – 60 мм/с; перемещение – величина отката 3мм, скорость отката 50 мм/с; вес- 32г; время печати – 43мин.		Стелька сформирована полностью согласно заложенной модели, края некоторых местах «рваные» не законченный контур, небольшая паутина присутствует, при учете припуска стелька сформируется по размеру
1-4	материал TPU-95A; заполнение –30%, тип заполнения – зигзаг с углами 400, -450, 00, 900; температура сопла 2350С, температура стола -250С; скорость печати – 80 мм/с; перемещение – величина отката 5мм, скорость отката 40 мм/с; вес- 77г; время печати – приостановлена на 38мин.		Увеличение скорости печати привело к образованию многочисленных дефектов-паутинок и разрывов слоев.
2-1	материал TPU-55D; заполнение –30%, тип заполнения – зигзаг с углами 400, -450, 00, 900; температура сопла 2350С, температура стола -250С; скорость печати – 60 мм/с; перемещение – величина отката 5мм, скорость отката 40 мм/с; вес- 77г; время печати – 68мин.		Печать позволила получить модель с ровными краями, и избежать образования паутинок на поверхности. Наличие избыточного материала, необходимо применить контурную обрезку.
2-2	материал TPU-55D; заполнение –30%, тип заполнения – зигзаг с углами 400, -450, 00, 900; температура сопла 2350С, температура стола -250С; скорость печати – 60 мм/с; перемещение – величина отката 5мм, скорость отката 40 мм/с; вес- 56г; время печати – 46мин.		Изделие соответствует заложенным свойствам. Требуется незначительная обработка контура стельки (возможна подгонка под необходимую обувь).

Прототипы стельки из материала eTPU-95A при отработанном режиме (таблица 2 образец 1-3) показал с оптимальной стороны к применению с незначительной погрешностью по контуру изделия, рекомендуется закладывать припуск размера на контур стельки относительно подбираемой обуви.

Прототипы стельки из материала TPU-55D при отработанном режиме (таблица 2 образец 2-2) несет за собой рекомендуемый характер для изготовления индивидуальной ортопедической стельки методом аддитивной технологии FDM.

Применение 3Д-технологии сократит время изготовления и снизит затраты на производство. Экономический эффект разработки заключается в возможности снижения затрат и получении высокого уровня точности и качества продукции, что позволит увеличить доходную составляющую при коммерциализации проекта.

Полученные прототипы детали стелька ортопедическая для испытания на эксплуатационный ресурс были переданы в медицинский центр.

Список литературы:

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров. – М. ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» 2015. 220 с. ISSN 0135-3152.
2. Bytsenko, O.A., Bessonova, N.A., Dzhaferov, E.E., Tishkov, V.V., Gnevashev, D.A. Production of technological plugs for engine box and oil system using additive technologies // INCAS Bulletin this link is disabled, 2021, 13(Special Issue), стр. 21–27.
3. Strizhevskaya, N.O., Gnevashev, D.A., Bytsenko, O.A. Properties of an AlSi10Mg Aluminum Alloy for the Production of a Body-Shaped Part Using an SLM Additive Manufacturing Technology. Russian Metallurgy (Metally) 2023, 2023(13), pp. 2253–2261
4. Гневашев Д.А., Денисова А. А., Исследование технологических особенностей процесса 3D-печати детали типа «элемент фильтрующий» для очистки рабочих сред. Технология металлов № 9 2023 DOI:10.31044/1684-2499-2023-0-9-16-30.
5. Гневашев Д.А., Матвиенко С.В. Исследование свойств полимерных материалов для изготовления детали «защитный корпус» автономного РЭС методом FDM-технологии аддитивного производства. Технология металлов №04 2024. DOI: 10.31044/1684-2499-2024-0-4-2-15
6. Гневашев Д.А., Петрищев Д.В. Методика изготовления элемента упругой муфты типа «звездочка» с применением технологии аддитивного производства. Технология металлов №07 2024. DOI: 10.31044/1684-2499-2024-0-7-2-14
7. Gnevashev, D.A., Goryacheva, K.L. Properties of Rematitan CL Titanium Powder Samples Fabricated by an Additive Technology for Arthrodesis in Veterinary Medicine. Russian Metallurgy (Metally) this link is disabled, 2022, 2022(13), pp. 1818–1824
8. Патент RU 2306118 с2 от 20.09.2007. Заготовка для индивидуальной ортопедической стельки и способ изготовления индивидуальной ортопедической стельки.
9. Патент SU316442A1 от 07.10.1971. Способ получения оттиска следа стопы.
10. Ultimaker Cura [электронное издание] URL: <https://ultimaker.com/software/ultimaker-cura/> (дата обращения: 15.06.2024).

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ FDM ПЕЧАТИ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ

Гончаров Е.С., Вдовин Р.А., Фирсин А.О., Марканов И.Д.

ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
Россия, 443086, г. Самара

Аннотация. В данной работе рассматривается влияние технологических параметров печати на качество поверхностного слоя изделий, получаемых FDM-печатью. Рассматривается влияние выбора материала, высоты слоя, угла наклона печатаемой поверхности, температуры сопла при печати, коэффициента экструзии на шероховатость поверхности получаемого изделия. Показано, что наиболее влияющими на конечную шероховатость образцов являются высота слоя при печати и угол наклона поверхности.

Ключевые слова: FDM печать, полимерные материалы, композиционные материалы, шероховатость, поверхностный слой, методы Тагучи, параметры печати, ABS, высота слоя.

Введение

В настоящее время в различных отраслях производства, на различных его этапах используются аддитивные технологии, FDM печать является одной из самых распространённых технологий 3D печати за счет относительно дешевых расходных материалов и самих установок для печати. FDM печать открывает широкие возможности для создания сложных изделий, имеющих форму, изготовление которой другими методами экономически менее выгодно или невозможно. Однако, несмотря на это, качество поверхности изделий, полученных данным методом изготовления может быть неудовлетворительным для некоторых областей применения. Высокая шероховатость поверхностного слоя не только может повлиять на функциональные характеристики выращиваемого изделия, но и увеличивает затраты на последующую постобработку. Это делает задачу по минимизации шероховатости поверхности одной из приоритетных.

Несмотря на активное развитие научного и технического знания в области полимерной 3D печати, часть вопросов по взаимосвязи параметров печати и шероховатости поверхности получаемого изделия остаются недостаточно изученными. Существующие исследования часто разбирают отдельные параметры печати, игнорируя комплексное влияние комбинаций параметров.

Целью данного исследования является анализ влияния технологических параметров FDM печати на шероховатость поверхности выращиваемых изделий с использованием ортогонального плана L27 по Тагучи [1]. Использование данного плана позволяет минимизировать количество экспериментов, для получения результатов. В данной работе рассматривались пять факторов на трех уровнях: материал (ABS, ABS GF4, PA/ABS GF8), высота слоя (0,1 мм, 0,2 мм, 0,3 мм), коэффициент экструзии (95%, 100%, 105%), температура сопла ($\pm 15^{\circ}\text{C}$ от базовых значений) и угол наклона поверхности образца к платформе построения (30° , 60° , 90°). Печать велась на трех одинаковых принтерах Picaso Designer X S2 с идентичными настройками, на одинаковых печатных блоках и соплах. Шероховатость измерялась с помощью профилометра ВОСТОК-7 ИШП-210 с погрешностью 10%, статистическая обработка данных выполнялась методами ANOVA и Тагучи.

Методы исследования

В данной работе среди варьируемых параметров были выбраны следующие параметры печати: материал, высота слоя, наклон поверхности печатаемого образца, температура сопла при экструдировании полимерного материала, коэффициент потока. В качестве исследуемых

материалов использовались следующие пластики от компании Filamentarno!: ABS (акрилонитрилбутадиенстирол), ABS GF4 – композитный АБС пластик, армированный 4% стекловолокна, PA/ABS GF8 – композит из смеси АБС пластика и полиамида 6 с добавлением 8% рубленного стекловолокна. Стекловолокну увеличивает прочностные характеристики материала, увеличивает его термостойкость, может влиять на усадку материала при его печати.

Высота слоя – это высота смещения, на которую перемещается печатная голова принтера относительно предыдущего слоя [2]. Данный параметр влияет на детализацию детали по оси Z (в большинстве кинематик принтеров) и отвечает за разрезку модели по высоте. Чем больше высота слоя, тем на меньшее количество слоев будет разрезано будущее изделие, и как следствие уменьшается время печати.

Коэффициент экструзии, или как его еще называют множитель потока, экструзионный множитель и т.п., определяет количество пластика, подаваемого в единицу времени [3]. При неправильной настройке данного параметра может происходить переэкструзия или недоэкструзия пластика, т.е. ситуации, когда пластика подается слишком много или недостаточно. Данный коэффициент может изменяться в зависимости от используемого пластика, так как текучесть у полимеров отличается, от особенностей механизма подачи материала и т.д.

Температура сопла – параметр, отвечающий за температуру, до которой нагревается сопло и хотэнд принтера. У различных полимерных материалов температура сопла отличается. Производители задают рекомендуемый температурный диапазон для каждого полимерного материала, для ABS и ABS GF4 диапазон температур задан от 230 до 250°C [4, 5], для PA/ABS GF8 температуры печати 260 до 300 °C [6]. Базовой температурой печати для первых двух пластиков была выбрана 240°C, для третьего 290°C.

В качестве третьего фактора был выбран угол наклона печатаемых образцов. В зависимости от угла наклона и высоты слоя будет в большей или меньшей степени проявляться эффект ступеньки, показанный на рисунке 1.

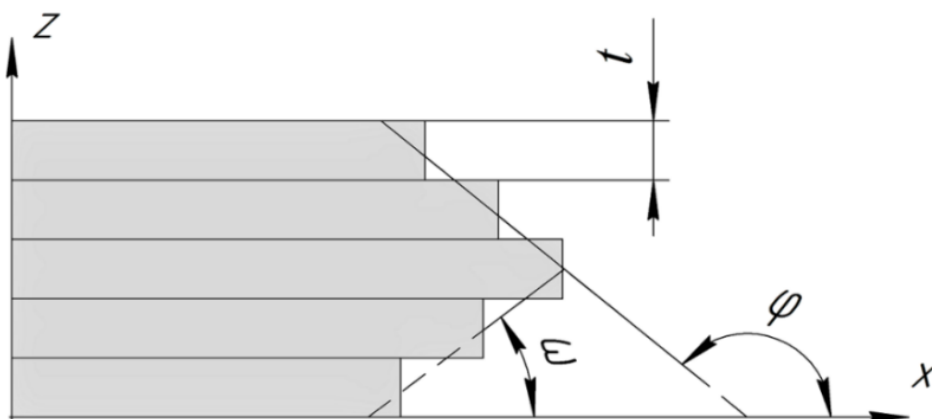


Рисунок 1. Проявление эффекта «ступеньки» на наклонных поверхностях [7].

Ортогональный план эксперимента L27 по Тагучи в натуральном выражении представлен в таблице 1 ниже. Эксперимент L27 требует 27 прогонов, в каждом из которых менялся технологический параметр или же материал. Для уменьшения суммарного времени печати печатались одновременно по три образца. Каждый отдельный материал печатался на одном из принтеров Picaso Designer X S2, на одинаковых режимах и одинаковых блоках 410 с стальными соплами 0,5 мм. Температура стола в 95°C была выбрана для уменьшения влияния перегрева образцов. Коэффициент экструзии менялся в диапазоне – от 95 процентов до 105. Угол наклона менялся от 30 до 90 градусов, так как при малом угле наклона шероховатость и волнистость поверхности увеличиваются значительно, что может выходить за пределы измерений профилометра.

Таблица 1. План эксперимента в натуральном виде.

	Материал	Высота слоя, мм	Коэффициент экструзии, %	Температура сопла отн. базового значения, °C	Угол наклона, °	Реальная температура, °C
1	ABS	0,1	95	-15	30	225
2	ABS	0,1	95	-15	60	225
3	ABS	0,1	95	-15	90	225
4	ABS	0,2	100	0	30	240
5	ABS	0,2	100	0	60	240
6	ABS	0,2	100	0	90	240
7	ABS	0,3	105	15	30	255
8	ABS	0,3	105	15	60	255
9	ABS	0,3	105	15	90	255
10	ABS GF4	0,1	100	15	30	255
11	ABS GF4	0,1	100	15	60	255
12	ABS GF4	0,1	100	15	90	255
13	ABS GF4	0,2	105	-15	30	225
14	ABS GF4	0,2	105	-15	60	225
15	ABS GF4	0,2	105	-15	90	225
16	ABS GF4	0,3	95	0	30	240
17	ABS GF4	0,3	95	0	60	240
18	ABS GF4	0,3	95	0	90	240
19	PA/ABS GF8	0,1	105	0	30	290
20	PA/ABS GF8	0,1	105	0	60	290
21	PA/ABS GF8	0,1	105	0	90	290
22	PA/ABS GF8	0,2	95	15	30	305
23	PA/ABS GF8	0,2	95	15	60	305
24	PA/ABS GF8	0,2	95	15	90	305
25	PA/ABS GF8	0,3	100	-15	30	275
26	PA/ABS GF8	0,3	100	-15	60	275
27	PA/ABS GF8	0,3	100	-15	90	275

Результаты исследований

После печати образцы были отделены от поддерживающих структур, нижняя поверхность образцов, которая выращивалась на поддержке была обработана наждачной бумагой. Шероховатость поверхностного слоя образцов измерялась только на лицевой стороне. Средние значения шероховатости поверхностного слоя образцов показаны в таблице 2 ниже.

Таблица 2. Средние значения шероховатости поверхности образцов.

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Шероховатость	16,841	9,496	6,881	30,124	16,892	14,160	23,771
Номер образца	8	9	10	11	12	13	14
Шероховатость	26,065	20,960	16,632	11,420	8,695	26,651	18,060
Номер образца	15	16	17	18	19	20	21
Шероховатость	14,655	34,503	28,439	22,834	15,398	14,110	16,407
Номер образца	22	23	24	25	26	27	-
Шероховатость	32,071	18,377	18,603	32,210	23,339	22,016	-

По Тагучи отношение полезных эффектов к эффектам вредных факторов в вариациях отклика называют отношение сигнал/шум, отношение SN (signal-to-noise ratio, SN ratio). Отношение SN обычно выражается в децибелах (дБ). Сигналом называется входная переменная системы (фактор системы), который оператор может целенаправленно изменить для получения определенного отклика, а шумом называют фактор, который нарушает функции системы [8]. Подход «Меньше — лучше» применяется, когда целевой параметр (например, шероховатость, количество дефектов, износ) необходимо минимизировать, данный подход использовался в анализе эксперимента, отношение сигнала к шуму SN рассчитывается по формуле:

$$SN_S = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (1)$$

где y – результат эксперимента,
 n – количество экспериментов.

Полученные данные показаны в таблице 3. В таблице 4 показаны отклики для средних результатов. Распределение рангов влияния на шероховатость у факторов аналогичное. Наибольшее влияние на шероховатость поверхности оказывают факторы «Высота слоя» и «Угол наклона». В данном эксперименте уже высота слоя оказывает большее влияние на шероховатость поверхности. Графики главных эффектов для средних и для отношения сигнал / шум показаны на рисунках 2 и 3 соответственно. По графикам видно, что наибольший эффект на шероховатость оказывают высота слоя и угол наклона. Высота слоя влияет на шероховатость поверхностного слоя, зависимость прямая, при увеличении высоты слоя, шероховатость увеличивается, шероховатость имеет обратную зависимость от угла наклона. Образцы из материала с большим количеством стекловолокна имеют большую шероховатость поверхности.

Таблица 3. Отклики для отношения сигнал/шум.

Уровень	Материал	Высота слоя	Экструзионный множитель	Температура	Угол наклона
1	-24,47	-21,80	-25,40	-24,69	-27,71
2	-25,37	-26,10	-25,10	-26,13	-24,83
3	-26,25	-28,18	-25,59	-25,27	-23,56
Дельта	1,77	6,38	0,49	1,45	4,15
Ранг	3	1	5	4	2

Таблица 4. Отклики для средних результатов.

Уровень	Материал	Высота слоя	Экструзионный множитель	Температура	Угол наклона
1	18,35	12,88	20,89	18,91	25,36
2	20,21	21,07	19,50	21,43	18,47
3	21,39	26,02	19,56	19,62	16,13
Дельта	3,04	13,14	1,40	2,52	9,22
Ранг	3	1	5	4	2

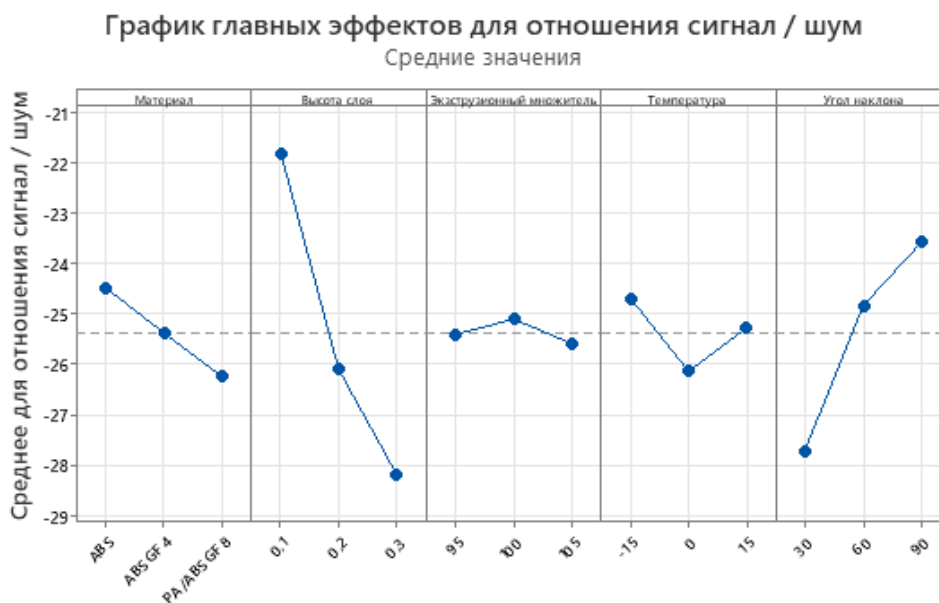
Для всех материалов с увеличением высоты слоя увеличивалась шероховатость поверхностного слоя получаемых изделий, наименьшие результаты шероховатости поверхности – при вертикальном расположении образцов, что приводит к снижению эффекта ступеньки. Наилучший результат по качеству поверхностного слоя показывает ABS пластик без добавления стекловолокна. Коэффициент потока равный 1 показывает наименьшее

значение шероховатости. Использование температуры -15°C относительно базового значения позволяет получить лучшее качество поверхности.

Далее был произведен однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA), который подтвердил наибольшее влияние высоты слоя на конечную шероховатость поверхностного слоя изготавливаемых образцов. Влияние статистически значимое ($p < 0,05$), коэффициент детерминации (R^2) = $792,7/1452,9 = 54,56\%$, что означает, что в общую шероховатость поверхности образца 54,56% вносит высота слоя. Таблица анализа дисперсии для зависимости шероховатости от высоты слоя показана в таблице 5, анализ дисперсии для «Угол наклона / шероховатость» показан в таблице 6. Влияние угла наклона на конечную шероховатость меньше и составляет $413,8/1452,9 = 28,48\%$.



Рисунок 2. Главные эффекты для средних.



Сигнал / шум: меньше значит лучше

Рисунок 3. График главных эффектов для отношения сигнал шум.

Таблица 5. Анализ дисперсии Высота слоя / шероховатость.

Источник	Степень свободы	Скорректированная сумма квадратов	Скорректированное среднее квадратов	F-значение	P-значение
Высота слоя	2	792,7	396,33	14,41	0,000
Ошибка	24	660,2	27,51		
Всего	26	1452,9			

Таблица 6. Анализ дисперсии Угол наклона / шероховатость.

Источник	Степень свободы	Скорректированная сумма квадратов	Скорректированное среднее квадратов	F-значение	P-значение
Высота слоя	2	413,8	206,89	4,78	0,018
Ошибка	24	1039,1	43,30		
Всего	26	1452,9			

Материал, температура, экструзионный множитель оказывают незначительное влияние ($p\text{-value} > 0.05$ в ANOVA, $\Delta < 3.04$). 2,91% влияния на конечную шероховатость поверхности для материала, 2,1% для температуры, 0,77% для коэффициента экструзии. Поэтому необходимо ориентироваться на другие физические и технологические свойства материала, при его подборе для конкретного применения.

Выводы

Таким образом, в данном эксперименте было доказано влияние угла наклона печатаемых изделий на шероховатость поверхности, но это влияние оказалось меньше, чем влияние высоты слоя при печати. При подборе технологических параметров надо учитывать расположение образцов на платформе построения и уменьшать высоту слоя, для получения лучшего качества поверхностного слоя. В данном эксперименте лучшие результаты могут быть достигнуты при использовании высоты слоя 0,1 мм и угле наклона поверхности образца к платформе построения в 90 градусов.

Наилучший результат по качеству поверхностного слоя показывает ABS пластик без добавления стекловолокна. Коэффициент потока равный 1 показывает наименьшее значение шероховатости. Использование температуры -15°C относительно базового значения позволяет получить лучшее качество поверхности. При этом стоит учесть, что влияние этих факторов на именно на шероховатость поверхности менее значительно и будет влиять на другие свойства получаемых моделей, такие как прочность изделия и его усадка, что планируется проверить в следующих экспериментах.

Благодарности

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект №23-79-10279).

Список литературы

1. Taguchi, G. Robust quality / G. Taguchi, D. Clausing // Harvard Business Review. – 1990. – Vol. 68(1). – P. 65-75
2. Высота слоя печати / [Электронный ресурс] // picaso-3d : [сайт]. — URL: https://picaso-3d.ru/ru/blog/layer_height/ (дата обращения: 05.05.2025).
3. Extrusion multiplier calibration / [Электронный ресурс] // Prusa Research : [сайт]. — URL: https://help.prusa3d.com/article/extrusion-multiplier-calibration_2257 (дата обращения: 05.05.2025).
4. STANDART ABS STANDART / [Электронный ресурс] // FILAMENTARNO! : [сайт]. — URL: <https://filamentarno.ru/id=74> (дата обращения: 05.05.2025).
5. ABS GF-4 чёрный / [Электронный ресурс] // FILAMENTARNO! : [сайт]. — URL: <https://filamentarno.ru/id=79> (дата обращения: 05.05.2025).
6. ABS/PA GF-8 чёрный (750 г) / [Электронный ресурс] // FILAMENTARNO! : [сайт]. — URL: <https://filamentarno.ru/id=130> (дата обращения: 05.05.2025).

7. Вдовин, Р. А. Современные технологии при производстве крупногабаритных отливок деталей ГТД : монография / Р. А. Вдовин, А. В. Балякин, Е. С. Гончаров ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Самар. нац. исслед. ун-т им. С. П. Королева (Самар. ун-т). - Самара : Изд-во Самар. ун-та, 2022. - 1 файл (5,5 Мб). - ISBN = 978-5-7883-1853-0. - Текст : электронный.

8. Петров Сергей Александрович РОБАСТНОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО МЕТОДУ ТАГУЧИ // Известия ТулГУ. Технические науки. 2022. №4. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/robastnoe-planirovanie-eksperimentov-po-metodu-taguchi> (дата обращения: 26.04.2025).

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛ-МАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА $\text{AlSi10Mg-Al}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Алексеев В.П.^{1*}, Хаймович А.И.^{1**}, Степаненко И.С.¹, Колмаков А.Г.²

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева
Россия, 443086, Самара

* к-т техн. наук, e-mail: alexeev_v.p@mail.ru

** д-р техн. наук

²ИМЕТ РАН

Россия, 119334, Москва

акад. РАН

Анотация. Предложен комплексный подход к моделированию механических свойств дисперсно-упрочненного композиционного материала на примере $\text{AlSi10Mg-Al}_2\text{O}_3$, полученного методом селективного лазерного сплавления. Метод включает предварительный анализ с использованием метода двойного включения для оценки возможной доли армирующей фазы и ее влияния на механические характеристики композита; уточняющий анализ с применением методов вычислительной микромеханики (моделирования представительного объема) для оценки влияния особенностей армирования на напряжено-деформированное состояние; анализ результатов испытаний на прочность для отработки технологических режимов синтеза алюмоматричного композита и получения реальных данных о его механических свойствах и микроструктуре; апостериорный анализ с использованием методов вычислительной микромеханики по данным экспериментов для разработки адекватного цифрового двойника материала.

Ключевые слова: моделирование, механические свойства, алюмоматричные композиты, селективное лазерное сплавление, металлические композиты.

Введение

Металломатричные композитные материалы на основе сплавов алюминия, армированных частицами твердой фазы, получили широкое распространение в качестве конструкционных и антифрикционных материалов для авиационной, автомобильной и оборонной промышленности. Для триботехнического применения хорошо зарекомендовали себя алюмоматричные композиты, армированные частицами шунгита [1], наноструктурированные эльбором [2], Al_2O_3 [3, 4, 5, 6], SiC [7, 8, 5], алюминиды и силициды [9], а также прочие дисперсно-упрочненные композиционные материалы на алюминиевой матрице [10, 11]. Среди известных дисперсно-упрочненных композитов преимущества Al_2O_3 заключаются в его стабильности при повышенных температурах и растворимости в алюминиевой матрице без образования нежелательных фаз [12].

Новые возможности получения АМК предоставляют аддитивные технологии, в частности метод СЛС [10, 13, 14, 15]. В [15] показано, что достижение однородного распределения возможно, как за счёт тщательного перемешивания исходных порошков, так и за счет точной оптимизации параметров СЛС.

В этой связи разработка методики прогнозной оценки механических свойств АМК в зависимости от параметров микроструктуры изделий формируемой в процессе СЛС методами моделирования является весьма актуальной.

Укрупненно подход к моделированию может состоять из следующих этапов:

- определение механических свойств фаз матрицы и включений;
- предварительная грубая оценка свойств ММК для ориентировочного определения доли армирующей фазы;

- получение натурального фрагмента микроструктуры;
- статистическое моделирование фрагмента микроструктуры с заданной вариацией размеров и характером распределения армирующих фаз выполненное с учетом данных натурального образца;
- назначение граничных условий для представительского объёма (ПО);
- получение макроскопического отклика методом конечно-элементного анализа;
- исследование микроскопического отклика – анализ НДС в области интерфейса фаз.

Материалы и методы

Для исследования механических свойств матрицы из порошка AlSi10Mg были использованы экспериментальные данные по влиянию параметров сканирования СЛС на предел прочности и относительное удлинение образцов [16]. Образцы изготавливали из порошка AlSi10Mg со средним размером фракции 50 мкм с применением зигзагообразной стратегии сканирования, при шаге сканирования 0,19 мм и толщине слоя 50 мкм [16]. на аддитивной установке SLM 280HL производства компании SLM Solutions. Было определено, что максимальную прочность и пластичность материала при толщине слоя 50 мкм обеспечивает следующее сочетание параметров сканирования: мощность лазерного излучения – 350 Вт, шаг сканирования – 0,19 мм, скорость сканирования – 980 мм/с. В табл. 1 приведены результаты проведённых испытаний цилиндрических образцов и механические свойства корунда по данным [17].

Таблица 1. Физико-механические свойства алюминиевого сплава и корунда.

Свойство	Материал	
	AlSi10Mg	Al ₂ O ₃
Плотность, кг/м ³	2590	2712
Модуль упругости, ГПа	70	340
Коэффициент Пуассона	0,34	0,33

Моделирование механических свойств композита AlMg10Si-Al₂O₃ производилось с помощью метода гомогенизации среднего поля с использованием программного обеспечения MF-Digimat на основе подходов Мори-Танака [18] и метода двойного включения. К недостаткам подхода Мори-Танака следует отнести тот факт, что относительно хорошая сходимость с результатами эксперимента достигается при содержании армирующей фазы в пределах 25%-30%. Плохая сходимость результатов моделирования в пластической области, т.е. в области больших деформаций, относится к общим недостаткам метода ГСП. В этой связи в модель необходимо еще вводить дополнительные условия разрушения композита.

На рис. 1 представлены результаты моделирования механических свойств композита AlMg10Si-Al₂O₃ с использованием простого критерия разрушения (1) с верхней границей предела на растяжение и сжатие в $X_c = X_t = 200$ МПа. Выбор границы разрушения обоснован проведенным выше исследованием свойств матрицы:

$$f_i = F_i(\sigma), \quad (1)$$

$$F_A(\sigma) = \frac{\sigma_{ij}}{X_t} \text{ если } \sigma_{ij} > 0$$

$$F_B(\sigma) = -\frac{\sigma_{ij}}{X_c} \text{ если } \sigma_{ij} < 0.$$

где σ – напряжение в ММК,

F_A и F_B – площади поверхностей разрушения в поле напряжений.

На рис. 1 представлены расчетные кривые растяжения металл-матричного композита с массовой долей керамических включений 50% и 20%, полученные методом двойного включения. Сравнение расчетных данных показывает, что увеличение массовой доли

включений увеличивает предел прочности приблизительно на 25%, при этом область упруго-пластичности на кривых растяжения уменьшается приблизительно на 15-18%.

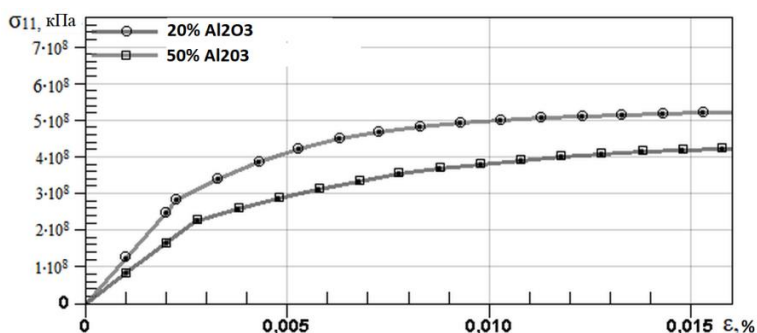


Рисунок 1. Результаты моделирования механических свойств композита $\text{AlMg}_{10}\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$ по методу двойного включения с различной массовой долей включений.

Результатами применения микромеханических методов являются выявленные соотношения между напряжением и деформацией, картина развития повреждений (трещин), величины упругой и пластической деформаций в композите. Последовательность операций микромеханического метода моделирования представлена состоит из этапов: моделирование представительского объёма; определение физических характеристик; назначение граничных условий; гомогенизация свойств; обработка результатов моделирования

Моделирование представительского объёма

Вычислительная микромеханика начинается с моделирования ячейки ПО. Смоделированный ПО будет копией реальной микроструктуры, описывающей особенности микроструктуры в целом. Наиболее часто используемыми программами для создания ПО являются ABAQUS, ANSYS, Digimat и Dream 3D. Эти программы используют метод Мори-Танаки, или алгоритма случайной последовательной адсорбции, или метод моделирования реальной микроструктуры для создания ПО композитного материала.

В настоящей статье для моделирования в матрице множественных армирующих частиц различной формы, размера и объемной доли применялось программное обеспечение Digimat, которое разработано для многоячеечного моделирования АМК [19, 20]. Digimat на основе статистической информации, полученной из реальной микроструктуры с использованием алгоритма случайной последовательной адсорбции для распределения частиц [21, 22] обеспечивает моделирование представительского объёма, приближенного к реальной структуре, что по представленному в статье алгоритму позволяет получить прогнозируемые механические свойства для различной объемной доли армирующих частиц.

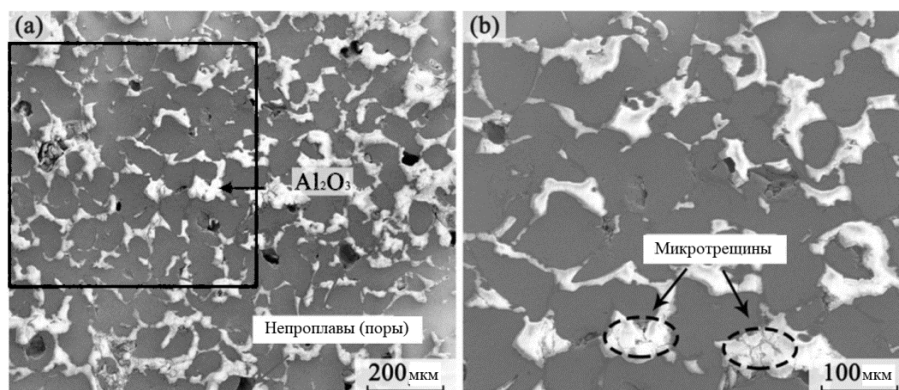


Рисунок 2. Микроструктура образца, изготовленного методом СЛС при скорости сканирования 350 мм/с и шаге сканирования 0,1 мм [44].

На первом этапе моделирования структуры представительского объема производилась бинаризация выделенного фрагмента структуры (область, ограниченная квадратом на рис. 2) с помощью алгоритма Флойда-Стенберга [23] с использованием программного обеспечения MatLab (рис. 3). Согласно алгоритму для полутонового изображения вычисляется ошибка яркости, которая распространяется на соседние пиксели путем добавления некоторой доли ошибки к значениям соответствующих составляющих и происходит так называемая диффузия ошибки. На следующем этапе бинарное изображение фрагмента микроструктуры векторизовалось и каждый векторизованный фрагмент микроструктуры аппроксимировался одним из типовых геометрических элементов, с помощью которых моделируются фрагменты включений в Digimat.

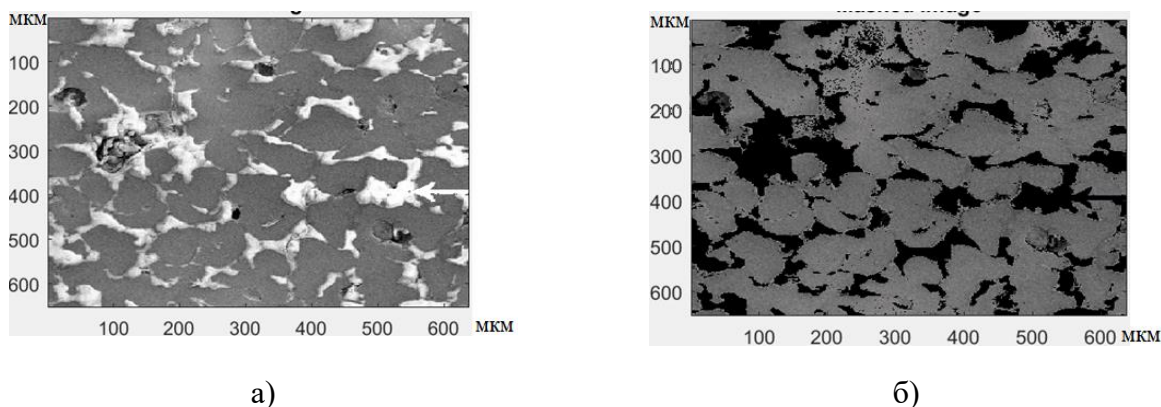


Рисунок 3. Микроструктура для моделирования элемента представительского объема: а – выделенный фрагмент, б – изображение с наложенной бинарной маской фрагмента.

На рис. 4 представлена маска из геометрических элементов в форме эллипса наложенная на включения в бинарном изображении микроструктуры для последующего моделирования структуры в Digimat.

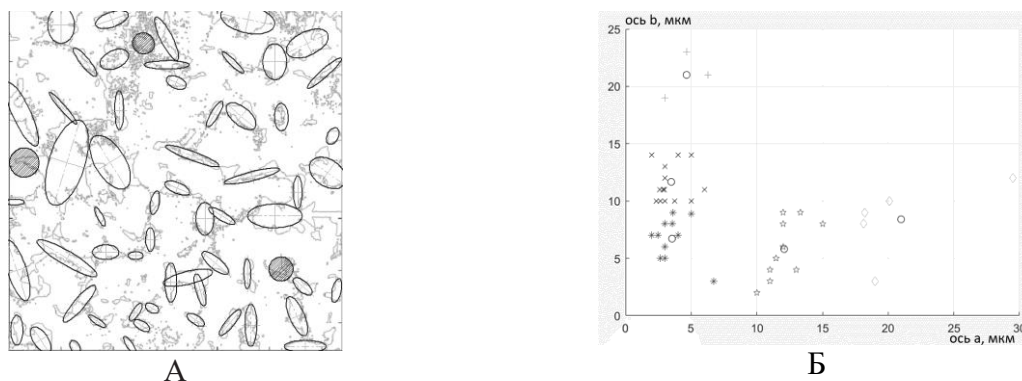


Рисунок 4. Аппроксимация бинарной микроструктуры геометрией характерных включений в Digimat а – аппроксимация границ включений эллипсами, б – кластеризация эллипсов по 5 группам, окружностями обозначены центры групп.

Поскольку каждый эллипс из маски наложенных на бинарное изображение включений уникальный и его размеры не повторяются, то для упрощения моделирования структуры можно провести кластеризацию размеров эллипсов по k-группам, используя метод k-средних. В этом случае координаты центров притяжения групп являются характерными размерами эллипсоидов включений, а количество элементов в каждой группе определяет долю таких элементов в представительском объеме.

Для каждой фазы должны быть определены механические свойства, такие как модуль Юнга, объемный модуль и модуль сдвига, предел текучести, предел прочности при растяжении, коэффициент Пуассона, показатель упрочнения и модуль упрочнения. На рис 4 показана реальная микроструктура, из которой с использованием алгоритма случайной последовательной адсорбции (RSA) в Digimat получен ПО композита AlMg10Si-Al₂O₃ (рис. 5).

Механическое поведение ПО можно исследовать, применяя подходящие граничные условия, такие как нагрузка и ограничения. Анализ отклика на воздействие проводится с помощью метода конечных элементов как задача механики сплошного твердого тела [24]. В плоской постановке задачи на 2D-сетку конечных элементов (33236 треугольных элементов и имеет 19922 узловых точки) накладывается условие монотонного одноосного усилия растяжения (рис. 5)

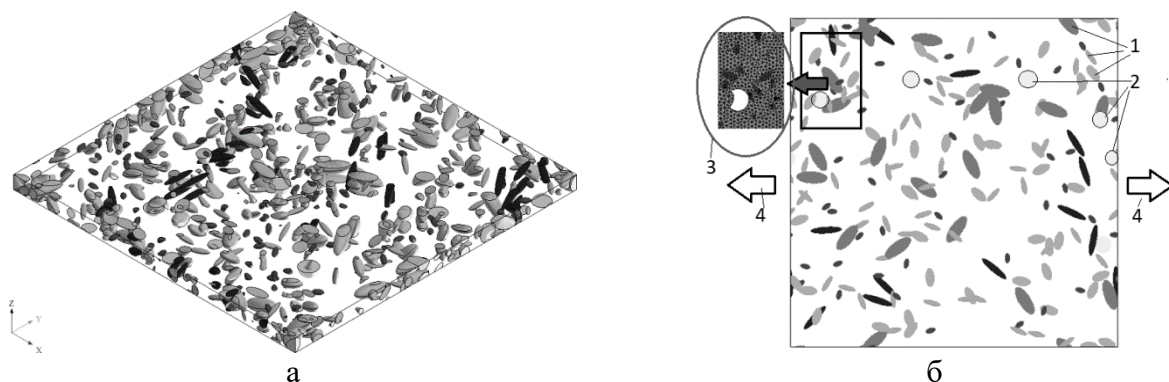


Рисунок 5. Модель представительного объема композита AlMg10Si-Al₂O₃ 50:50 в объемной (а) и в плоской (б) постановке задачи. 1 – включения Al₂O₃ разного размера, 2 – поры, 3 – фрагмент сетки конечных элементов, 4 – направление приложения усилий для одноосных испытаний ПО.

На рис. 6 представлены результаты микромеханического моделирования нагружения плоского ПО методом КЭ в Digimat-FE. Видно, что включения корунда являются причиной существенной неравномерности напряженно-деформированного состояния (до 350%). Очевидно, что возможно возникновение критических значений напряжения в области интерфейса отдельных включений корунда с алюминиевой матрицей. Чем большее наблюдаемое локальное скопление включений корунда, тем больше вероятность возникновения критических напряжений, существенно превышающих средние напряжения. Соответственно, эта вероятность многократно увеличивается с увеличением общей доли включений, где вероятно образование микротрещин, что является причиной «раннего» разрушения композита при достижении среднего напряжения около 300 МПа. Повышенная интенсивность напряжений в области границы матрица-включение корунда может быть причиной образования микротрещин в корунде, если в частицах корунда присутствуют дефекты. Такую картину можно наблюдать на снимках микроструктуры (рис. 2).

Сравнительный анализ точности аналитических методов моделирования Мори-Танака и двойного включения на примере композита AlSi10Mg-Al₂O₃ для построения кривой нагружения показал, что метод двойного включения обеспечивает более точный результат. Средние величины эквивалентных напряжений, полученных методом микромеханики (рис. 6), в большей степени соответствуют их оценке методом двойного включения (рис. 1) и составляют 400-500 МПа.

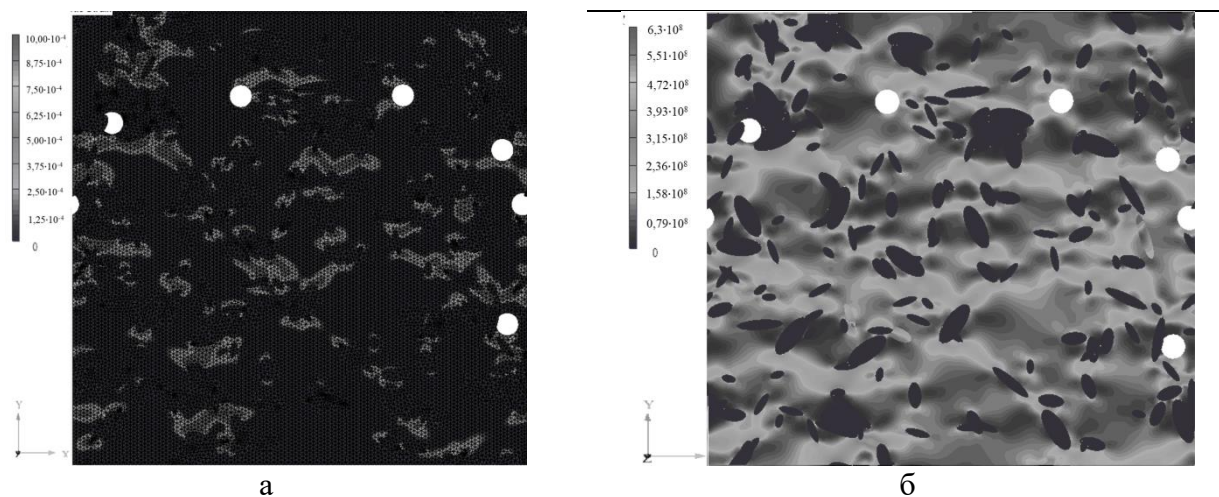


Рисунок 6. Результаты микромеханического моделирования нагружения плоского ПО методом конечных элементов а – сетка конечных элементов и эквивалентные деформации, б – эквивалентные напряжения.

Метод вычислительной микромеханики, основанный на непосредственном моделировании микроструктуры в представительном объеме, в котором по зарегистрированным средствами 2D или 3D металлографии и векторизованным границам включений генерируется сетка конечных элементов в объеме этих включений, является наиболее точным. Однако, этот метод позволяет моделировать свойства композита по структуре, которая уже была получена «де-факто», т.е. не позволяет прогнозировать и оптимизировать какие-либо свойства АМК с иным отличным от данного содержания соотношением армирующих фаз.

Метод вычислительной микромеханики, основанный на статистической информации, полученной из реальной микроструктуры с использованием алгоритма случайной последовательной адсорбции, является менее точным, но более универсальным, поскольку позволяет получить представительский объем, приближенный к реальной структуре для различного количественного соотношения армирующих фаз и дефектов.

Выводы

Для эффективного моделирования механических свойств алюмоматричных композитов целесообразно использовать сочетание разных методов моделирования на разных этапах. На начальной «разведочной» стадии лучше подойдет аналитический метод двойного включения, позволяющий ориентировочно подобрать пропорции армирующей фазы и оценить влияние доли армирующих включений на механические характеристики. А на последнем этапе моделирования эффективнее использовать апостериорный анализ с использованием методов вычислительной микромеханики по данным экспериментов для разработки адекватного цифрового двойника материала.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSS-2024-0018)

Список литературы

1. Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Колмаков А.Г., Сенють В.Т., Хейфец М.Л., Черняк И.Н. Получение композитов на основе алюминия и шунгита в условиях высоких давлений // Материаловедение. 2015. № 10. С. 34-37.
2. Vityaz P.A., Senyut V.T., Kheifetz M.L., Kolmakov A.G., Nasakina E.O. Designing and synthesis of alumo-matrix composite material modified by nanostructured cubic boron nitride // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. 2019. V. 22. N 2. P. 128-134.

3. Mazahery A., Abdizadeh H., Baharvandi H.R. Development of high-performance A356/nano-Al₂O₃ composites // *Materials Science and Engineering: A*. 2009. V. 518. P. 61–64.
4. Kok M. Production and mechanical properties of Al₂O₃ particle-reinforced 2024 aluminium alloy composites // *Journal of Materials Processing Technology*. 2005. V. 161. P. 381–387.
5. Kurganova Yu.A., Kolmakov A.G., Chen I., Kurganov S.V. Study of mechanical characteristics of advanced aluminum-matrix composites reinforced with SiC and Al₂O₃ // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022. V. 13. N 1. P. 157–160.
6. Purohit R., Qureshi M.M.U., Jain A. Forming behaviour of aluminium matrix nano Al₂O₃ composites for automotive applications // *Advances in Materials and Processing Technologies*. 2020. V. 6 (2). P. 324–335.
7. Chang F., Gu D., Dai D., Yuan P. Selective laser melting of in-situ Al 4 SiC 4 + SiC hybrid reinforced Al matrix composites: Influence of starting SiC particle size // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 272. P. 15–24.
8. Курганов С.В., Колмаков А.Г., Костычев И.В., Пруцков М.Е. Высокопрочный и износостойкий композиционный материал АК12 + SiC для втулок // *Деформация и разрушение материалов*. 2021. № 2. С. 37–40 [Kurganov S.V., Kolmakov A.G., Kostychev I.V., Prutskov M.E. High-hardness and wear-resistant AK12 + SiC composite material for bushes // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. V. 2021. N 10. P. 1261–1264].
9. Torres B., Lieblisch M., Ibáñez J., García-Escorial A. Mechanical properties of some PM aluminide and silicide reinforced 2124 aluminium matrix composites // *Scripta Materialia*. 2002. V. 47. P. 45–49.
10. Курганова Ю.А., Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Курганов С.В. Эксплуатационные характеристики алюмоматричных дисперсно-упрочненных композиционных материалов и перспективы их использования на современном рынке конструкционных материалов // *Металлы*. 2011. № 4. С. 71–75.
11. Kurganova Y.A., Kolmakov A.G., Kurganov S.V. Aluminum composite materials providing extended service life // *Engineering Science & Technology*. 2022. V. 3. Is. 1. P. 44–54.
12. Singh J., Chauhan A. Overview of wear performance of aluminium matrix composites reinforced with ceramic materials under the influence of controllable variables // *Ceramic International*. 2016. V. 42. P. 56–81.
13. Shorowordi K.M., Laoui T., Haseeb A.S.M.A., Celis J.P., Froyen L. Microstructure and interface characteristics of B₄C, SiC and Al₂O₃ reinforced Al matrix composites: A comparative study // *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. V. 142. P. 738–743.
14. Геров М.В., Владиславская, Е.Ю., Терентьев В.Ф., Просвирнин Д.В., Антонова О.С., Колмаков А.Г. Усталостная прочность сплава AlSi10Mg, полученного методом селективного лазерного сплавления // *Деформация и разрушение материалов* 2018. № 10. С. 11–16
15. Pelevin I., Nalivaiko A., Ozherelkov D., Shinkaryov A., Chernyshikhin S., Arnautov A., Zmanovsky S., Gromov A. Selective Laser Melting of Al-Based Matrix Composites with Al₂O₃ Reinforcement: Features and Advantages // *Materials*. 2021. V. 14. Art. N 2648.
16. Агаповичев А.В., Хаймович А.И., Кокарева В.В., Смелов В.Г. Определение рациональных технологических параметров селективного лазерного сплавления порошка алюминиевого сплава AlSi10Mg // *Перспективные материалы*. 2021. № 10. С. 65–73.
17. Romanova V.A., Balokhonov R.R., Schmauder S. The influence of the reinforcing particle shape and interface strength on the fracture behavior of a metal matrix composite // *Acta Materialia*. 2009. V. 57 (1). P. 97–107.
18. Benveniste Y. A new approach to the application of Mori–Tanaka’s theory // *Mechanics of Materials*. 1987. V. 6. P. 147–157.
19. Tvergaard V. Influence of voids on shear band instability under plane strain conditions // *International Journal of Fracture*. 1981. V. 17 (4). P. 389–407.
20. Needleman A., Tvergaard V. An analysis of ductile rupture in notched bars // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1984. V. 32 (6). P. 461–490.
21. Gudlur P., Forness A., Lentz J., Radovic M., Muliana A. Thermal and mechanical properties of Al/Al₂O₃ composites at elevated temperatures // *Materials Science and Engineering: A*. 2012. V. 531. P. 18–27.
22. Widom B. Random sequential addition of hard spheres to a volume // *Journal of Physics and Chemistry*. 1966. V. 44 (10). P. 3888–3894.
23. Liao H., Zhu H., Zhu J., Chang S., Zeng X. Effect of process parameters on selective laser melting Al₂O₃-Al cermet material / *Solid Freeform Fabrication 2019 (SFF 2019): Proc. 30th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium An Additive Manufacturing Conference (Austin, USA, 12–14 August, 2019)*. P. 960–966.
24. Williamson R.L., Rabin B.H., Drake J.T. Finite element analysis of thermal residual stresses at graded ceramic-metal interfaces. Part I. Model description and geometrical effects // *Journal of Applied Physics*. 1993. V. 74 (2). P. 1310–1320.