

СЕКЦИЯ №1

**Конструкционные и функциональные
материалы для эксплуатации в
экстремальных условиях Севера**

РЕАЛИЗАЦИЯ ФЕНОМЕНА НАНОСОСТОЯНИЯ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ФТОРКОМПОЗИТОВ

Авдейчик С.В.¹, Гольдаде В.А.¹, Антонов А.С.², Лесун А.Н.², Струк В.А.¹

¹ГГУ им. Ф.Скорины, Гомель, Беларусь; ²ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь
antonov.science@gmail.com

“REALIZATION OF THE NANOSTATE PHENOMENON IN MATERIALS SCIENCE OF HIGHLY FILLED FLUOROCOMPOSITES”

Композиционные материалы на основе фторсодержащих полимерных матриц нашли широкое применение для изготовления функциональных элементов металлополимерных систем, эксплуатируемых при воздействии активных сред, высоких давлений и температур [1–5]. Для повышения параметров эксплуатационных характеристик фторкомполитов в их состав вводят модификаторы различного состава, строения и дисперсности, которые изменяют механизмы деформирования, трения и изнашивания матричного полимера [1]. При этом не удаётся в полной мере реализовать все преимущества политетрафторэтилена (ПТФЭ) вследствие его выраженной инертности к процессам межфазного взаимодействия, что не позволяет сформировать устойчивые связи на границе раздела «матрица–модификатор», отсутствия вязко-текучего состояния, препятствующего растеканию связующего по поверхности модификатора, и склонности к проявлению холодного течения под действием нагрузки. Традиционная технология изготовления изделий из фторкомполитов включает стадию холодного прессования компонентов при последующем спекании (монокристаллизации) заготовок (изделий) в течение 8–20 час. при определенной температуре [1–4]. Подобная технология не позволяет в полной мере реализовать характерные особенности молекулярного строения матричного полимера и реализовать их в композиционном материале с заданными параметрами эксплуатационных характеристик, что существенно ограничивает диапазон их практического применения.

Предложены методологические подходы к реализации феномена наносостояния компонентов фторкомполитов для повышения параметров эксплуатационных характеристик изделий из них, в том числе для изготовления компонентов металлополимерных систем, используемых в герметизирующих и уплотнительных системах, эксплуатируемых без подвода внешней смазки.

При разработке методологии создания фторкомполитов использовали концепт многоуровневого модифицирования, предложенный в [1], характеризующийся одновременным введением в матричный полимер системы модифицирующих компонентов, оказывающих выраженное структурирующее воздействие на различных уровнях организации – надмолекулярном, межмолекулярном, межфазном – для реализации синергического эффекта повышения параметров эксплуатационных характеристик при степенях наполнения 25–40 мас. %.

Для функционального модифицирования политетрафторэтилена (промышленных марок Ф-4М и Ф-4МТ) использовали фрагменты углеродного волокна «Флувис» производства ОАО «Светлогорскхимволокно» и дисперсные частицы графита коллоидного (марки С-1) и ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) с торговой маркой «Форум» (Институт химии ДВО РАН). Для получения фторкомполитов использовали специальные диспергирующие системы (дисмембраторы) и лопастные смесители, позволяющие получить однородную смесь компонентов для изготовления заготовок (изделий). При получении компонентов для высоконаполненных фторкомполитов использовали особое энергетическое состояние компонентов, характеризующееся повышенной энергией, определяемой методом термостимулированных токов (ТСТ). Такое состояние (наносостояние) обеспечивает повышенную склонность компонентов к межфазным взаимодействиям, обеспечивающую образование физических и химических связей на границе раздела «матрица – модификатор». При разработке составов фторкомполитов особое внимание уделяли материалам с повышенным содержанием углеродного наполнителя (УВ), достигающим значений 25 – 40 мас. %, для увеличения значений параметров деформационно-прочностных характеристик изделий из них для специальных узлов металлополимерных систем.

Для придания компонентам характерных признаков наносостояния использовали технологии механохимического активирования (МА), лазерной обработки, холодной монокристаллизации (ХМ) и всестороннего сжатия (ВС).

При реализации технологии механохимического активирования в состав композита вводили ультрадисперсные частицы УПТФЭ и подвергали его совмещению при заданных сдвиговых напряжениях. Технология всестороннего сжатия основана на различии коэффициентов теплового расширения углеродного волокна и матричного полимера, смесь которых помещали в закрытую форму определенной конструкции и подвергали спеканию [1]. В технологии холодной монокристаллизации

отформованную заготовку подвергали механическому воздействию при напряжениях, превышающих предел текучести ПТФЭ. Реализация этих технологий или их совместного применения (МА + ВС, ВС + ХМ) позволили получить композиты на основе политетрафторэтилена с повышенным содержанием армирующего наполнителя (25–40 мас. %) с реализацией синергического эффекта (таблица 1).

Таблица 1. Сравнительные параметры служебных характеристик фторкомпозитов

Параметр	Показатель для материала									
	Флубон	Флувис		Суперфлувис		сформированного по технологии				
		МА	ВС	ВС+ХМ	МА	ВС	ВС+ХМ	МА	ВС	ВС+ХМ
Содержание УВ, масс. %	30	30	20*	30	20*	20	30	20	30	30
σ_p , МПа	9	14	17*	18	27*	28	26	29,3	30	32
$\sigma_{сж}$, МПа	27	30	-	33	-	-	35	-	40	45
I , 10^{-7} мм ³ /(Н·м)	5,0	5,0	3,5*	4,5	1,5*	2,19	2,4	1,96	2,3	1,5

*Данные нормативной технической документации на композиционные материалы «Флувис» (ТУ РБ 03535279.071-99) и «Суперфлувис» (ТУ ВУ 400084698.178-2006) ОАО «Гродненский механический завод»

Таким образом, реализация некоторых аспектов феномена наносостояния позволила значительно повысить значения параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик фторкомпозитов при увеличении содержания армирующего наполнителя (УВ) до 25–40 масс. %, что позволило расширить диапазон практического применения изделий из фторсодержащих материалов.

Разработанные композиционные материалы на основе ПТФЭ с повышенным содержанием армирующего компонента (УВ) до 30 масс. % апробированы на ряде промышленных предприятий региона, специализирующихся на изготовлении изделий для систем подвижных и неподвижных уплотнений, применяемых в химической промышленности и при получении сжатых и сжиженных газов. Практический опыт применения уплотнительных и герметизирующих элементов из разработанных фторкомпозитов свидетельствует о высокой эффективности и позволяет расширить диапазон использования наполненных фторкомпозитов.

Исследования проводились в рамках выполнения комплексного задания 8.4.1.4 «Механизмы направленного структурообразования функциональных термопластичных композитов при энергетических и механических воздействиях» НИР «Исследование механизмов многоуровневого структурирования функциональных нанокompозитов на основе термопластов в условиях реализации синергических эффектов физико-химической природы» и НИР «Исследовать механизмы структурообразования регенерированных термопластов и разработать методы повышения параметров деформационно-прочностных и реологических характеристик функциональных композитов на их основе» подпрограммы «Многофункциональные и композиционные материалы» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 годы, а также комплексного задания 5.6 «Исследование процессов создания и использования полимерных упаковочных материалов для обеспечения качества и безопасности пищевых продуктов» НИР «Исследование процессов структурообразования термопластичных нанокompозитов для получения плёночных полуфабрикатов с повышенными параметрами характеристик» подпрограммы «Продовольственная безопасность» ГПНИ «Сельскохозяйственные технологии и продовольственная безопасность» на 2021-2025 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Авдейчик С. В. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение. – Гродно: ГрГУ, 2012. – 339 с. – ISBN 978-985-515-.
2. Охлопкова А.А., Виноградов А.В. Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 1999. – 164 с.
3. Машков Ю.К. Трибофизика и свойства наполненного фторопласта. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 1997. – 192 с.
4. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. Металлополимерные нанокompозиты (получение, свойства, применение). – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 260 с. – ISBN: 978-5-7692-0735-3.
5. ТУ РБ 03535279.071–99. Заготовки из фторопластовой композиции «Флувис».

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ И ДИФфуЗИОННО ЛЕГИРОВАННЫХ МОДИФИКАТОРОВ

Антонов А.С., Струк В.А., Лесун А.Н., Клочко П.В., Нахват Д.В.

ГрГУ им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь

antonov.science@gmail.com

“FUNCTIONAL NANOCOMPOSITES BASED ON THERMOPLASTICS AND DIFFUSION DOPING MODIFIERS”

Наночастицы различного строения, состава, технологии получения являются эффективными модификаторами полимерных матриц, обеспечивающими повышение параметров эксплуатационных характеристик изделий из них, часто в синергическом соотношении [1]. Эффективность действия наноразмерных частиц, как показано нами в [1], зависит от условий реализации или наносостояния или компонентами, формирующими поверхностный слой частицы с большими размерами. Феномен наносостояния материальных объектов проявляется, прежде всего, в изменении энергии в определенном температурном интервале, что позволяет сформировать систему с устойчивыми межфазными связями физического или химического типа, обладающую повышенными параметрами деформационно-прочностных, триботехнических, теплофизических и др. функциональных характеристик. При этом важным обстоятельством формирования таких связей на надмолекулярном, межмолекулярном и межфазном уровнях является реализация концепта энергетического и технологического соответствия компонентов, согласно которому оптимальное модифицирующее действие наночастицы или наноразмерного фрагмента поверхностного слоя проявляется при близких энергетических характеристиках полимерной матрицы и модификатора в момент их совмещения в технологии получения или переработки [1]. Предложенный нами концепт позволяет достичь синергических эффектов при подборе технологии совмещения и переработки компонентов, соответствующей оптимальному значению параметров их энергетических характеристик.

Существуют различные технологии введения наноразмерных модификаторов в полимерную матрицу, которые основаны, преимущественно, на использовании наноразмерных частиц, которые путем механического перемешивания совмещают с полимерным компонентом [2].

Эффективным методом введения частиц различного состава и механизма действия является использование растворов для модифицирования полимерных матриц с целью придания им особых характеристик. Эта методика была разработана проф. Мачюлисом А.Н. и сотр. И показала свою эффективность при диффузионной стабилизации ряда промышленных термопластов [3]. При этом, основное внимание в работах, обобщенных в монографии [3], было уделено надмолекулярному фактору изменения структуры термопластичных полимеров, преимущественно полиамидов, при диффузионном модифицировании, характеризуемом как «диффузионная стабилизация».

Исходя из положений, изложенных нами в [1], было сделано предположение, что диффузионное насыщение поверхностного слоя образцов из термопластичных материалов (полиолефинов, полиамидов) приводит к формированию наноразмерных образований в межмолекулярной области, преимущественно в области проходных макромолекул, что обуславливает возможность реализации феномена наносостояния и достижения особых параметров деформационно-прочностных характеристик композитов и их стойкости к воздействию термоокислительных сред.

Для анализа особенностей структуры и параметров характеристик композитов, подвергнутых диффузионному воздействию, были выбраны алифатические полиамиды (полиамид 6, полиамид 6.6), нашедшие широкое применение для изготовления функциональных изделий в металлополимерных системах различного назначения. Для модифицирования использовали водные растворы солей различных кислот (муравьиной, серной, соляной и др.) и раствор полиамидной смолы, полученной в результате синтеза аминоксидов смоляных кислот канифоли. Результаты исследований, выполненных методом термостимулированных токов (ТСТ), дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгеноструктурного анализа (РСА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), указывают на образование в диффузионно-модифицированных образцах градиентной структуры с особым упорядочением, которая обуславливает не только повышенные параметры деформационно-прочностных характеристик, но и существенно увеличивает стойкость композита к воздействию термоокислительных сред. Вероятным механизмом проявления синергического эффекта в диффузионно-модифицированных композитах является образование наноразмерных частиц модификатора и проявления ими характерных признаков наносостояния, которое обуславливает образование адсорбционных связей на границе раздела «матрица – модификатор», что способствует образованию надмолекулярной структуры с повышенными параметрами деформационно-прочностных и устойчивостью к воздействию термоокислительных сред. На основании проведенных исследований разработан ряд составов нанокомпозитов для повышения адгезионного взаимодействия

на границе раздела «металл – покрытие» и изготовление изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Исследования проводились в рамках выполнения комплексного задания 8.4.1.4 «Механизмы направленного структурообразования функциональных термопластичных композитов при энергетических и механических воздействиях» НИР «Исследование механизмов многоуровневого структурирования функциональных нанокompозитов на основе термопластов в условиях реализации синергических эффектов физико-химической природы» и НИР «Исследовать механизмы структурообразования регенерированных термопластов и разработать методы повышения параметров деформационно-прочностных и реологических характеристик функциональных композитов на их основе» подпрограммы «Многофункциональные и композиционные материалы» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 годы, а также комплексного задания 5.6 «Исследование процессов создания и использования полимерных упаковочных материалов для обеспечения качества и безопасности пищевых продуктов» НИР «Исследование процессов структурообразования термопластичных нанокompозитов для получения плёночных полуфабрикатов с повышенными параметрами характеристик» подпрограммы «Продовольственная безопасность» ГПНИ «Сельскохозяйственные технологии и продовольственная безопасность» на 2021-2025 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Авдейчик С.В., Струк В.А., Антонов А.С. Фактор наносостояния в материаловедении полимерных нанокompозитов. – Saarbrücken : LAP LAMBERT Acad. Publ., 2017. – 468 с.
2. Авдейчик С. В. Машиностроительные фторкомпозиты: структура, технология, применение. – Гродно: ГрГУ, 2012. – 339 с. – ISBN 978-985-515-.
3. Мачюлис А.Н., Торнау Э.Э. Диффузионная стабилизация полимеров. – Вильнюс: Минтис, 1974. – 256 с.

РЕГИСТРАЦИЯ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ В ПЛАСТИНАХ РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКИМИ ДАТЧИКАМИ

Башков О.В.^{1,2}, Ромашко Р.В.², Брянский А.А.^{1,2}, Башков И.О.^{1,2}, Ефимов Т.А.²

¹КнАГУ, Комсомольск-на-Амуре, Россия, ²ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Россия
bashkov@knastu.ru

“REGISTRATION OF ACOUSTIC EMISSION IN PLATES BY DISTRIBUTED FIBER-OPTICAL SENSORS”

Волоконно-оптические датчики все более активно используются в промышленности для измерения не только деформаций, но и акустических волн в материалах. В частности, для регистрации акустической эмиссии (АЭ) оптические волокна применяются в качестве чувствительных элементов, воспринимающих акустически волны в тех случаях, где применение пьезоэлектрических преобразователей (ПЭП) не представляется возможным. Например, волоконно-оптические датчики могут быть использованы для регистрации структурных изменений с помощью АЭ метода в материалах в условиях высоких температур [1]. Также применение ПЭП ограничено в условиях действия сильных электромагнитных помех и в условиях действия агрессивных сред. Применение волоконно-оптических датчиков, изготовленных в виде катушек, намотанных на каркас, дает возможность применять их взамен ПЭП. Большие возможности дает также применение волоконно-оптических датчиков (ВОД), встроенных в структуру материала или размещенных на его поверхности. Это позволяет использовать ВОД для регистрации АЭ волн в крупногабаритных и протяженных конструкциях, например, трубопроводов, проложенных в труднодоступных местах, листовых конструкциях самолетов. ВОД могут использоваться в режиме мониторинга вне зависимости от условий окружающей среды, включая низкие и высокие температуры.

Благодаря сложению фазы световой волны в витках оптического волокна, датчики в виде катушек обладают чувствительностью, соизмеримой с пьезоэлектрическими преобразователями (ПЭП). Чувствительность распределенного ВОД зависит от длины участка волокна, на который воздействует акустическая волна. Новым видом преобразователей, позволяющих эффективно подавлять низкочастотные механические шумы и температурные флуктуации, являются ВОД на адаптивных голографических интерферометрах [2, 3]. Интерферометр построен по схеме Маха-Цендера, в котором двухлучевое взаимодействие опорного и объектного лучей осуществляется в фоторефрактивном кристалле (ФРК).

Ранее были представлены результаты исследования ВОД со встроенными в пластину полимерного композиционного материала (ПКМ) оптическими волокнами [4, 5]. Учитывая анизотропию свойств ПКМ, различались не только скорость распространения звуковой волны, но также форма и частотный спектр волны, возбужденной изломом грифеля карандаша 2Т. Для повышения чувствительности ВОД в работе была реализована многопроходная укладка волокон на пластине. Оптические волокна в несколько проходов наклеивались на изотропную пластину дюралюминия Д16 размерами 500 мм x 600 мм x 2 мм (рисунок 1).

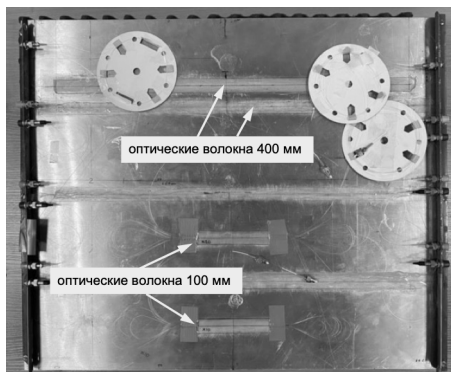


Рисунок 1. Пластина из дюралюминия Д16 с размещенными на ее поверхности ВОД

Анализ чувствительности ВОД выполнялся при возбуждении ультразвуковых волн АЭ. Для сравнения чувствительности прототипа разработанного ВОД были проведены исследования датчиков, сконфигурированных на адаптивных интерферометрах из трех типов фоторефрактивных кристаллов (ФРК): CdTe, InP, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Каждый из приведенных типов кристаллов характеризуется различным временем перезаписи голограммы, что определяет частоту среза ФВЧ адаптивного интерферометра: $f(\text{CdTe}) = 620$ Гц, $f(\text{InP}) = 810$ Гц, $f(\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}) = 0,4$ Гц. Для определения частотных параметров ВОД были построены АЧХ для интерферометров на данных ФРК. В результате анализа АЧХ ВОД была отмечена наибольшая чувствительность интерферометра на ФРК CdTe (рисунок 2).

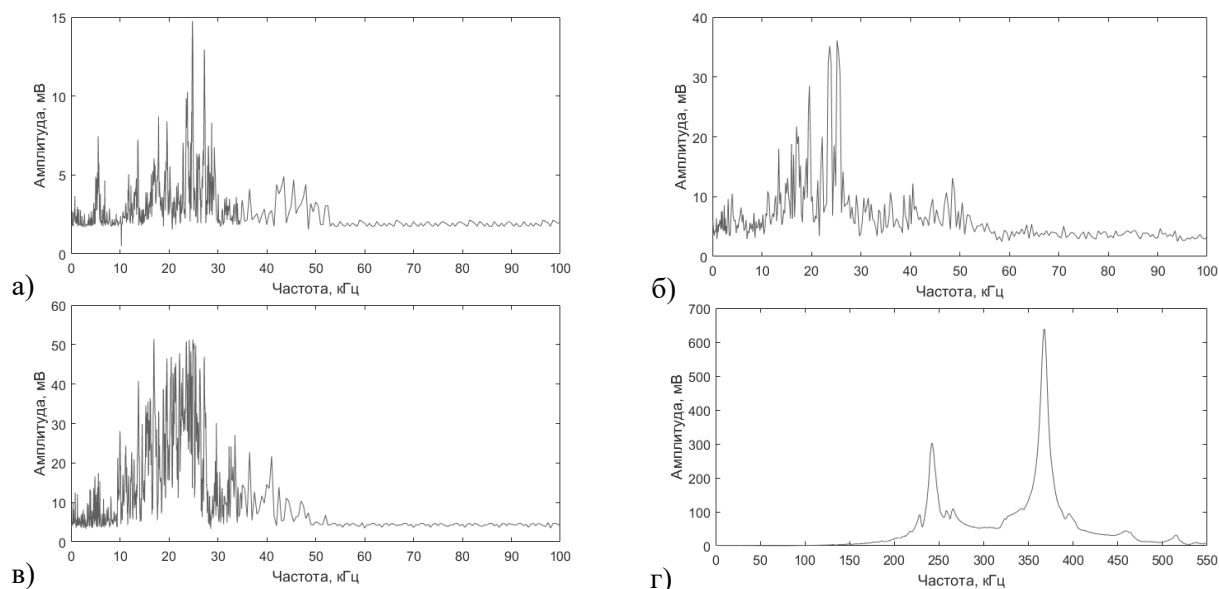


Рисунок 2. АЧХ датчиков: а) ВОД на ФРК $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, б) ВОД на ФРК InP, в) ВОД на ФРК CdTe, г) ПЭП GT301

Для установления влияния длины и числа проходов оптического волокна, наклеенного пучком на поверхность пластины, были проведены исследования АЧХ датчика на ФРК CdTe при длине волокна 100 мм и 400 мм и при числе проходов 10 и 20, уложенных в один пучок оптических волокон с образованием свободных петель по краям. При увеличении числа проходов оптического волокна с 10 до 20 амплитуда сигналов увеличилась в 2 раза, пиковое значение магнитуды спектра на частоте 11 кГц увеличилось в 1,6 раза, отношение сигнал-шум (SNR) в частотном диапазоне до 150 кГц увеличилось

на 14 %. При увеличении длины укладки сенсора от 100 до 400 мм при 10-кратном числе проходов амплитуда АЭ сигнала возросла в 2,5 раза, пиковое значение магнитуды спектра на частоте 11 кГц увеличилось в 2 раза, SNR в частотном диапазоне до 150 кГц увеличилось на 20 %.

Таким образом, можно говорить о возможности применения ВОД на адаптивном голографическом интерферометре, выполненном на ФРК CdTe, для регистрации АЭ. Эффективным способом повышения чувствительности можно признать увеличение числа проходов чувствительных элементов, при этом вопросы геометрии укладки требуют проведения дополнительных исследований.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-19-00896).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Hayano T., Matsuo T., Cho H., Takemoto M Heat resistant optical fiber system for monitoring ae in high temperature vacuum chamber // *Advances in Acoustic Emission – 2007. Proceedings of The Sixth International Conference on Acoustic Emission, Lake Tahoe, Nevada, USA. – 2007. – P. 28-33.*
2. Kamshilin A.A., Romashko R.V., Kulchin Y.N. Adaptive interferometry with photorefractive crystals // *Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 105. – No3. – P. 031101. – DOI 10.1063/1.3049475.*
3. Romashko R.V., Bezruk M.N., Kamshilin A.A., Kulchin Y.N. Six-channel adaptive fibre-optic interferometer // *Quantum Electronics. – 2012. – V. 42. – No6. – P. 551-556. – DOI: 10.1070/QE2012v042n06ABEH014732.*
4. Bashkov O.V., Zaikov V. I., Khun K. [et al.]. Detecting acoustic-emission signals with fiber-optic interference transducers // *Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2017. – V. 53. – No6. – P. 415-421. – DOI: 10.1134/S1061830917060031.*
5. Bashkov O.V., Khon H., Zaikov V. I. [et al.]. Registration of acoustic emission waves in anisotropic composite plates by fiber-optic sensors // *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, Taipei, 2017. – Taipei: SPIE, 2019. – P. 110240O. – DOI: 10.1117/12.2518272.*

РАЗРАБОТКА ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ СТРОНЦИЯ-90, В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Белов А.А.¹, Шичалин О.О.¹, Папынов Е.К.¹, Непомнющая В.А.¹, Азон С.А.¹, Федоренко А.Н.¹, Корнакова З.Э.¹, Лембиков А.О.¹, Грицук Д.В.¹

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
nefryty@gmail.com*

“DEVELOPMENT OF A PEROVSKITE-LIKE CERAMIC MATRIX FOR THE IMMOBILIZATION OF STRONTIUM 90 AS A SOURCE OF IONIZING RADIATION”

В условиях изолированных пунктов арктической зоны большое внимание уделяется использованию альтернативных источников энергии, способных обеспечить необходимой электрической энергией удаленные районы, проведение в которые стационарных линий электропередач невозможно. Одним из таких источников может стать использование тепловой энергии, возникающей вследствие радиоактивного распада нестабильных радиоактивных изотопов.

Стронций-90 является одним из таких изотопов, образованный в результате ядерных взрывов и работы ядерного реактора, являясь продуктом термического деления ²³⁵U и ²³⁹Pu. Стронций-90 распадается путем бета-распада (0,546 МэВ) с периодом полураспада 28,78 лет до ⁹⁰Y, который в свою очередь имеет довольно высокоэнергетический (2,28 МэВ) бета-распад с периодом полураспада 2,67 дня [1].

Он может реализовывать концепцию замкнутого топливного цикла за счет вторичного использования радиоактивных отходов с атомных электростанций [2,3]. Выделяющееся β-излучение при распаде стронция-90, находит широкое применение в различных устройствах. Одним из наиболее важных применений является изотопный источник энергии в различных исследовательских приложениях, включая радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РТГ) или системы ядерных вспомогательных энергетических устройств для питания удаленных метеостанций, навигационных систем и спутников [2,3]. Для таких устройств стронций используется в виде керамического титаната (SrTiO₃) или боросиликатного стекла, герметично закрывается и дважды помещается в капсулу из нержавеющей стали, алюминия и свинца.

В данной работе проводилось исследование возможности помещения стронция в керамическую

матрицу типа перовскит, методом реакционного искрового плазменного спекания, а также дальнейшие структурные преобразования полученной керамики путем имитации радиоактивного распада в ряду $^{90}\text{Sr}^{2+}$ в $^{90}\text{Y}^{3+}$. Для этого были взяты соотношения исходных компонентов, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Соотношения исходных компонентов

Исходные реагенты	$\text{YSrTiO}_3_{-0.2x}$ г.	$\text{YSrTiO}_3_{-0.4x}$ г.	$\text{YSrTiO}_3_{-0.6x}$ г.	$\text{Y}_2(\text{TiO}_3)_3$ г.
Y_2O_3	1.28	2.70	4.28	4.84
TiO_2	4.56	4.79	5.05	5.15
SrCO_3	5.90	3.54	0.93	-

Синтез смеси производили механохимическим перемешиванием в шаровой мельнице. Скорость 870 об/мин., время цикла 10 минут. Количество шаров: 10 больших, 20 малых. Синтез матриц проводили методом ИПС, путем консолидации порошков на установке SPS-515S фирмы “Dr.Sinter-LABTM” (Япония). ИПС консолидацию порошков проводили при температуре 1300 °С, скорость разогрева регулировали стадиями: 300 °С/мин в диапазоне температур от 0 до 650 °С, затем от 650 °С и выше (рабочая область пирометра) – 50 °С/мин. Образец выдерживали при максимальной температуре 5 мин и далее охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Давление прессования при консолидации составляло 21,5 МПа.

Спекании с добавлением 0.2 моль Y_2O_3 к 0.7 моль SrCO_3 происходило по известному механизму спекания (рисунок 1б), при 1000 °С происходит частичное разложение карбоната стронция при данной температуре скорость усадки составляет 0.6 мм/мин и следом идет инициация при 1100 °С химической реакции скорость усадки составляет 1.4 мм/мин с образованием перовскитовой структуры на основе стронциевого титаната (SrTiO_3) и частично с иттриевым титанатом $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рисунок 2 кривая 1). При увеличении концентрации оксида иттрия до 0.4 моль и снижение карбоната стронция до 0.4 происходит реакционный всплеск скорость усадки составляет 3.4 мм/мин при 1050 °С интеграция разложения карбоната стронция и химическая реакция с образованием SrTiO_3 и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рисунок 2 кривая 2). При последующем увеличении в реакционной смеси оксида иттрия до 0.6 моль к 0.1 моль карбоната стронция тенденция увеличенной скорости химической реакции сохраняется. Скорость усадки составляет 1.6 и 1.5 мм/мин, пик раздвигается. Оксида стронция при разложении карбоната стронция не хватает для протекания быстрой реакции. Процессы химического ин-ситу синтеза замедляются (рисунок 1 в), при полном замещении стронция на итрий. Скорость протекания химической реакции $\text{Y}_2(\text{TiO}_3)_3_{-1x}$ минимальная и составляет 1 мм/мин. Согласно данным РФА при полном замещении иттрия на стронций фаза $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ единственная.

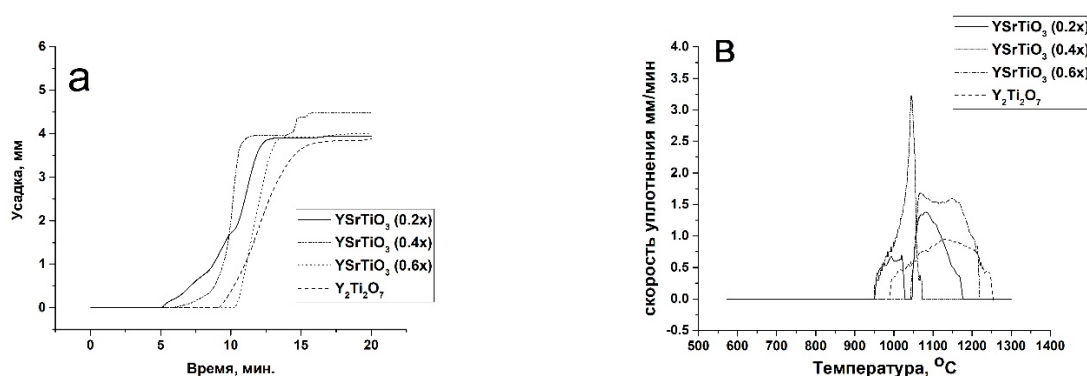


Рисунок 1. Дилатометрические зависимости: а – усадка от времени; б – скорость уплотнения от температуры спекания

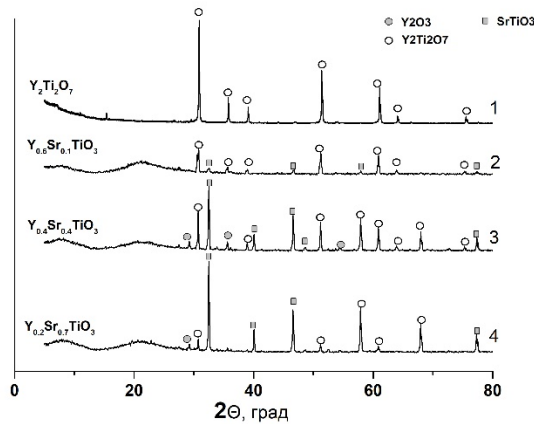


Рисунок 2. Фазовый состав образцов керамики $Y_2Ti_2O_7$, $Y_{0.6}Sr_{0.1}TiO_3$, $Y_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$ и $Y_{0.2}Sr_{0.7}TiO_3$, полученных реакционным плазменным искровым синтезом:

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21–73–00304).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ojovan M.I., Lee W.E., Kalmykov S.N. Short-Lived Waste Radionuclides, in: An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation. – Elsevier. – 2019. – P. 145–154. – URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102702-8.00011-X>.
2. International Atomic Energy Agency, Management of disused sealed radioactive sources., n.d.
3. Management of Spent Fuel from Nuclear Power Reactors Learning from the Past, Enabling the Future, in: n.d.

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

О.С. Вотнинова¹, А.В. Хохлов^{1,2}, А.В. Бабайцев³, С.А. Слепцова¹, П. Тарасова¹, А. Ушканов¹

¹ *Институт естественных наук СВФУ им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия;*

² *НИИ механики МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Московский авиационный институт (НИУ), Москва, Россия*

olgavotinova@gmail.com, andrey-khokhlov@ya.ru

“STUDY OF THE VELOCITY SENSITIVITY OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND COMPOSITES BASED ON ITS”

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) широко используется в машиностроении, медицине, строительстве, электротехнике, пищевой, швейной, химической и фармацевтической промышленности, военной и аэрокосмической технике благодаря уникальному набору полезных физико-механических свойств: очень низкий коэффициент трения, гидрофобность, устойчивость к воздействию воды, света, УФ-излучения, агрессивных сред (кислот, щелочей, окислителей, растворителей и т.п.), к природным загрязнениям и к воздействию ферментов и микробов, физиологическая нейтральность, электроизоляционная способность, стабильность свойств в широком диапазоне температур (от -260°C до $+260^{\circ}\text{C}$). К недостаткам политетрафторэтилена можно отнести высокую ползучесть под нагрузкой даже при комнатной температуре (хладотекучесть), низкую износостойкость, низкую стойкость к радиации.

Для улучшения свойств и расширения области применения материала в матрицу политетрафторэтилена вводят различные наполнители. В качестве наполнителей используют углеродные и термостойкие полимерные волокна, силикаты, детонационные наноалмазы, порошки бронзы, дисульфида молибдена, графита, кокса, слюды, меди, нитрида бора.

В докладе приведены данные нескольких серий квазистатических испытаний на растяжение с постоянными скоростями движения траверсы образцов из чистого политетрафторэтилена и ряда композитов на его основе с повышенной износостойкостью, полученных в последние годы в лабораториях “Технологии полимерных нанокompозитов” и «Полимерные композиты для Севера» Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова введением в качестве

наполнителей слоистых силикатов (механоактивированные каолин и серпентин) и коротких базальтовых волокон [1-4]. Образцы имели форму лопаток с длиной рабочей части 70 мм и площадью поперечного сечения 32 мм². Испытания проводились в НИУ «Московский авиационный институт» первыми тремя авторами на машине Instron 5969. Построены и проанализированы семейства диаграмм деформирования материалов с разными скоростями растяжения, различающимися в 600 раз, исследованы особенности шейкообразования и разрушения, скоростная чувствительность диаграмм деформирования композитов, зависимость модуля упругости, напряжения течения, напряжения и деформация при разрыве от скорости растяжения от вида и содержания наполнителя. В испытаниях обнаружены высокая деформативность материалов (кратность растяжения более 4 при скорости движения траверсы 1 мм/мин, кратность растяжения более 2 при скорости движения траверсы 600 мм/мин), способность материалов течь при постоянной нагрузке, выраженные наследственные свойства и очень высокая скоростная чувствительность: при увеличении скорости растяжения в 600 раз измеряемые напряжения увеличились почти в 2 раза (при одинаковых значениях деформации), а деформация при разрушении уменьшилась в 2 раза (с 425% до 215%).

По семейству построенных диаграмм деформирования осуществлена проверка индикаторов применимости [5] к описанию деформирования исследуемых материалов на основе политетрафторэтилена физически нелинейного определяющего соотношения вязкоупругопластичности типа Максвелла с двумя материальными функциями, детально изученного ранее в цикле статей [5-11].

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-20056, <https://rscf.ru/project/22-13-20056/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Слепцова С.А., Лазарева Н.Н., Капитонова Ю.В. [и др.]. Полимерные композиты на основе политетрафторэтилена и природных слоистых силикатов для уплотнительных устройств техники Севера // *Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук*. – 2020. – Т. 7. – № 2. – С. 170-176. – DOI: 10.15372/FPVGN2020070229.
2. Ушканов А.А., Слепцова С.А., Горохова С.В. Разработка фторопластовых композитов, армированных волокнами на основе базальта // *Ползуновский вестник*. – 2021. – № 4. – С. 110-114. – DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.04.015.
3. Лаукканен С., Слепцова С.А., Тарасова П.Н. [и др.]. Влияние механо-активированных каолина и шпинели магния на свойства политетрафторэтилена // *Южно-Сибирский научный вестник*. – 2020. – Т. 21. – № 3. – С. 18-23.
4. Тарасова П.Н., Слепцова С.А., Лаукканен С., Дьяконов А.А. Уплотнительные материалы на основе политетрафторэтилена для авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. – 2022. – Т. 66. – № 1. – С. 51-64. – DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-51-64.
5. Хохлов А.В. Идентификация нелинейной модели упруговязкопластичности типа Максвелла по диаграммам нагружения с постоянными скоростями // *Деформация и разрушение материалов*. 2018. №4. С. 2-10. DOI: 10.31044/1814-4632-2018-4-2-10.
6. Хохлов А.В. Нелинейная модель вязкоупругопластичности типа Максвелла: моделирование влияния температуры на кривые деформирования, релаксации и ползучести // *Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки*. 2017. Т.21. №1. С. 160-179. doi: 10.14498/vsgtu1524.
7. Хохлов А.В. Нелинейная модель вязкоупругопластичности типа Максвелла: свойства семейства кривых релаксации и ограничения на материальные функции // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки*. 2017. № 6. С. 31-55. DOI: 10.18698/1812-3368-2017-6-31-55.
8. Хохлов А.В. Нелинейная модель вязкоупругопластичности типа Максвелла: скорость накопления пластической деформации при циклических нагружениях // *Деформация и разрушение материалов*. 2017. № 7. С. 7–19. DOI: 10.31044/1814-4632-2017-7-7-19.
9. Хохлов А.В. Свойства диаграмм нагружения и разгрузки, порождаемых нелинейным определяющим соотношением типа Максвелла для реономных материалов // *Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. 2018. Т.22, № 2. С. 293-324. doi: 10.14498/vsgtu1573.
10. Хохлов А.В. Индикаторы применимости и методики идентификации нелинейной модели типа Максвелла для реономных материалов по кривым ползучести при ступенчатых нагружениях // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. 2018. № 6. С.92-112. DOI: 10.18698/1812-3368-2018-6-92-112.

11. Хохлов А.В. О возможности описания знакоприменности и немонотонности зависимости от времени коэффициента Пуассона при ползучести с помощью нелинейной модели вязкоупругопластичности типа Максвелла // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 3. С. 16–24. DOI: 10.31044/1814-4632-2019-3-16-24.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ ГРУППЫ НА СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДРИНОВОГО КАУЧУКА

Давыдова М.Л., Федорова А.Ф., Соколова М.Д.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

davmlar@mail.ru

“STUDY OF THE INFLUENCE OF A VULCANIZING GROUP ON THE PROPERTIES OF RUBBERS BASED ON EPICHLORHYDRIN RUBBER”

В представляемой работе исследовано влияние вулканизирующей группы на свойства резин на основе эпихлоргидринового каучука (ЭХГК) марки Hydriin T6000. Вулканизирующая группа содержит серу (от 1,0 до 2,0 масс.ч.) и комбинацию ускорителей в соотношениях 0,5:1,0 масс.ч.: тетраметилтиурамдисульфид (тиурам) и 2-меркаптобензтиазол (каптакс) — первая группа ускорителей; N,N'-дифенилгуанидина (ДФГ) и ди-(2-бензтиазолил)дисульфид (альтакс) — вторая группа ускорителей. Резиновые смеси также включали технический углерод, оксид цинка, оксид магния, стеариновую кислоту, дибутилсебацат и N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин (6PPD). Известно [1], что класс тиурамов преимущественно склонны к образованию моно-, дисульфидных связей, в ряде случаев и углерод-углеродных, гуанидины менее прочные — полисульфидные связи, ускорители класса тиазолов способствуют образованию поперечных связей различной сульфидности. Как правило, для получения вулканизатов с универсальными свойствами необходимо формировать вулканизационную сетку с набором поперечных связей различной степени сульфидности — от углерод-углеродных до полисульфидных, что можно достичь применением комбинаций ускорителей вулканизации [1, 2].

Для определения влияния разной вулканизирующей группы на свойства резин на основе ЭХГК были проведены исследования вулканизационных характеристик резиновых смесей (ГОСТ 12535-84), параметров пространственной сетки по уравнению Флори-Ренера на основании данных равновесного набухания в толуоле при температуре 30 °С резин, физико-механических свойств (ГОСТ 270-75, ГОСТ 23509-79, ГОСТ 9.030-74, ГОСТ 408-78), а также вязкоупругих характеристик вулканизатов на анализаторе перерабатываемости резин RPA2000 в режиме динамического нагружения при изменении частоты от 0,1 до 20 Гц при температуре 100 °С и амплитуде деформации 1°.

Результаты исследования вулканизационных характеристик резиновых смесей показали, что образцы первой группы характеризуются наибольшими значениями минимального и максимального крутящих моментов, меньшим временем начала и оптимума вулканизации по сравнению с образцами второй группы. При этом, по мере повышения содержания серы, время начала подвулканизации и достижения оптимума вулканизации уменьшается.

По результатам исследования параметров сетки выявлено, что вулканизаты с первой группой ускорителей характеризуются меньшей молекулярной массой отрезка цепи между сшивками, большим количеством поперечных связей, соответственно, более густой вулканизационной сеткой, что можно объяснить образованием у них преимущественно более коротких моно- и дисульфидных поперечных связей. Вулканизаты второй группы, у которых большей частью образуются полисульфидные поперечные связи, характеризуются более высокой молекулярной массой отрезка цепи, меньшим количеством поперечных связей и менее плотной сеткой.

Полученные кривые зависимости модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от частоты нагружения вулканизатов с разной вулканизирующей группой показали существенные отличия, что связано с различной структурой образующихся поперечных связей (рисунок 1). Показано, что по мере роста частоты нагружения наблюдается повышение G' вследствие повышения сопротивляемости сшитых вулканизатов к циклическим воздействиям. У вулканизатов первой группы значения G' по всему диапазону частот значительно выше, чем у вулканизатов второй группы, что является показателем формирования у них более плотной сетки [3, 4]. Также у вулканизатов первой группы ускорителей при достижении частоты примерно в 1 Гц наблюдается резкое снижение G'' . По всей видимости это связано, с тем, что вулканизаты тиурамовой группы, имеющие преимущественно менее подвижные моно- и дисульфидные поперечные связи, с повышением частоты нагружения не успевают релаксировать и это приводит к снижению этого показателя. У вулканизатов же второй группы

ускорителей с повышением частоты нагружения происходит постепенное увеличение значений G'' , что связано с наличием в пространственной сетке подвижных полисульфидных связей, которые реагируют на внешнее циклическое воздействие и успевают перестраиваться.

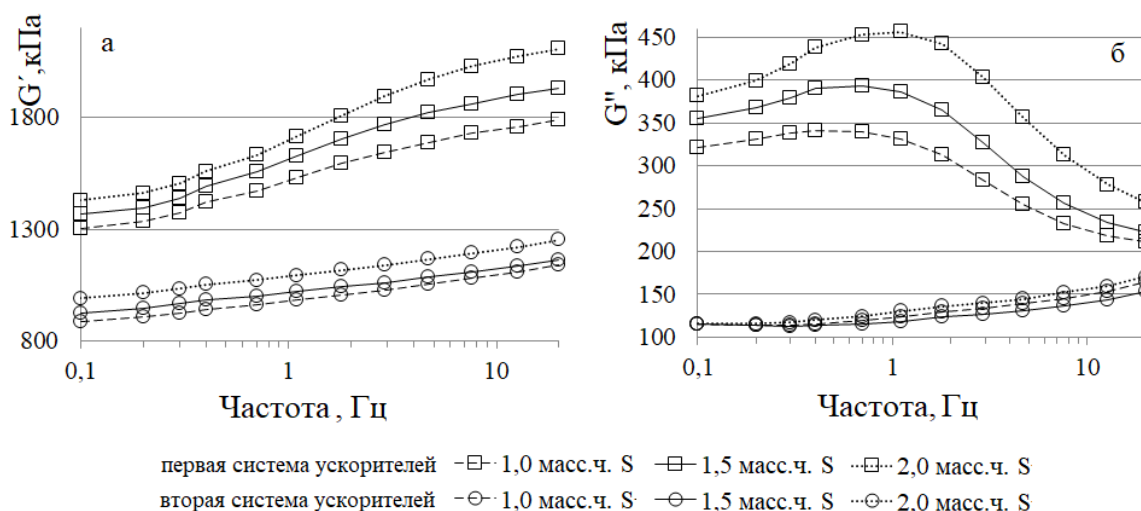


Рисунок 1. Зависимость модуля накопления G' (а) и модуля потерь G'' (б) вулканизатов на основе ЭХГК от частоты нагружения

Результаты исследования физико-механических свойств резин с разной вулканизационной группой показали одинаковый уровень значений условной прочности при растяжении, объемного износа и степени набухания в среде масел СЖР-1 и И-50А. Однако, резины системы «тиурам-каптакс» характеризуются повышением в 2 раза значений условного напряжения при 100% удлинении и коэффициента морозостойкости, что обусловлено сформировавшейся вулканизационной сеткой определенной густоты [5]. А резины системы «гуанидин-альтакс» обладают повышенной эластичностью, что может быть связана с наличием у них более длинных подвижных полисульфидных связей.

Таким образом, на основании полученных результатов выявлены отличия в упруго-прочностных и морозостойких свойствах резин на основе эписхлоргидринового каучука Hydrin T6000 с разной вулканизирующей группой, обусловленные образованием поперечных связей разной степени сульфидности и густоты.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ №122011100162-9, FWRS-2021-0004 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Галимова Е.М. Применение и переработка СК. Серная вулканизация каучуков: учебное пособие к курсу лекций. – Нижнекамск: Нижнекамский химикотехнологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «КНИТУ», 2012. – 80 с.
2. Шашок Ж. С., Усс Е.П. Технология эластомерных материалов. Ингредиенты резиновых смесей: учебно-методическое пособие. – Минск: БГТУ, 2019. – 111 с. – ISBN: 978-985-530-760-1.
3. Новаков И.А., Вольфсон С.И., Новопольцева О.М. [и др.]. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.
4. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
5. Кучерский, А.М. Упругие и релаксационные свойства резин при малых деформациях : специальность 05.17.12 «Технология каучука и резины» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Кучерский Александр Михайлович; НИИ эластомерных материалов и изделий. – Москва, 1995. – 43 с.

СИНТЕЗ ГРАФЕНОВЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Денисова А.И.,² Винокуров П.В.,¹ Николаев Д.В.,¹ Попов В.И.,¹ Смагулова С.А.

“SYNTHESIS OF GRAPHENE FILMS BY METHOD OF CHEMICAL DEPOSITION FROM GAS PHASE”

Графен является исключительно прочным материалом, обладающим высокой проводимостью, подвижностью, прозрачностью, гибкостью, благодаря чему он идеально подходит для создания нанoeлектронных приборных структур нового поколения - быстродействующих и потребляющих малое количество энергии. Графеновые пленки в качестве прозрачных электродов в тонкопленочных устройствах, таких как солнечные элементы, сенсорные экраны, имеют возможность заменить оксид индия-олова, который является хрупким и дорогостоящим.

В данной работе графеновые пленки были синтезированы методом химического газозафазного осаждения в трубчатой печи Nabertherm 80/750/11. В качестве катализирующих металлических подложек была использована медная фольга, а углеродным прекурсором являлся газообразный метан. Процесс осаждения проводился по стандартной схеме с заполнением рабочей трубы смесью аргона с водородом, нагревом до нужных температур, отжигом для очистки поверхности медной фольги, осаждением углерода и охлаждением. Серия экспериментов показала, что оптимальными условиями для роста пленок графена на медной подложке являются предварительный отжиг фольги при температуре 1000-1040°C в течение 30-40 мин в потоке смеси аргона с водородом (100 см³/мин), подача метана со скоростью 10 см³/мин в течение 5-10 мин и последующее охлаждение до комнатной температуры в течение 16-18 ч.

Для исследования структуры полученных пленок был использован метод комбинационного рассеяния света (КРС). На рисунке 1 приведен спектр КРС на однослойных участках графеновой пленки. Имеется 3 основных пика КРС: D, G, 2D. Интенсивность 2D пика несколько раз больше интенсивности G пика, что свидетельствует в пользу того, что на этом участке пленки находится однослойный графен. Появление D пика показывает наличие дефектов.

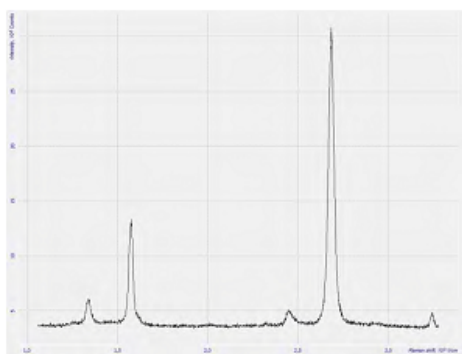


Рисунок 1. Спектры КРС на однослойных участках графеновой пленки

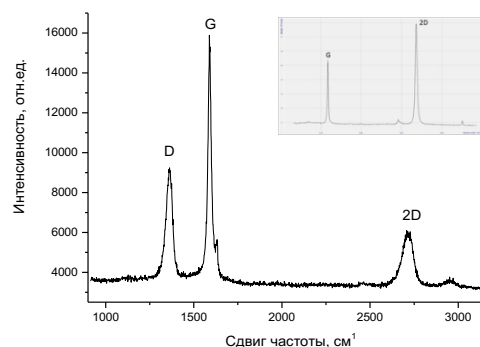


Рисунок 2. Спектры КРС на многослойных участках графеновой пленки

На рисунке 2 представлен КРС спектр на многослойных участках графена. Видно, что интенсивность 2D пика сильно уменьшилась, зато выросла интенсивность пика D, свидетельствующая об увеличении дефектности пленки. Как показали измерения КРС, графеновые пленки, синтезированные CVD, получаются сплошными, но неоднородными по толщине. Имеются участки с однослойным, двухслойным графеном, а также имеются многослойные участки пленок графена, достигающие до пяти слоев. Были синтезированы сплошные графеновые пленки с большими площадями 50-100 см², пригодные для изготовления прозрачных проводящих сенсорных экранов. Для переноса графеновых пленок с медных подложек на диэлектрические подложки (SiO₂/Si, стекло, полиэтилентерефталат) были применены различные методы, например, ламинирование или использование полиметилметакрилата (ПММА). При создании гибкой прозрачной проводящей сенсорной панели для переноса графеновой пленки от медной фольги на гибкую подложку был использован метод ламинирования. Сделан демонстрационный образец графенового сенсорного экрана представленный на рисунке 3.

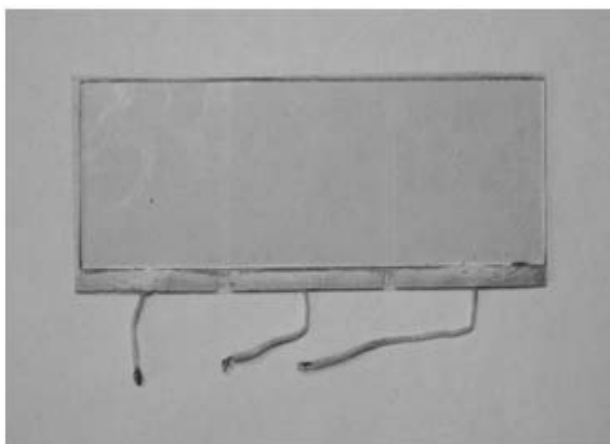


Рисунок 3. Вид графеновой сенсорной панели

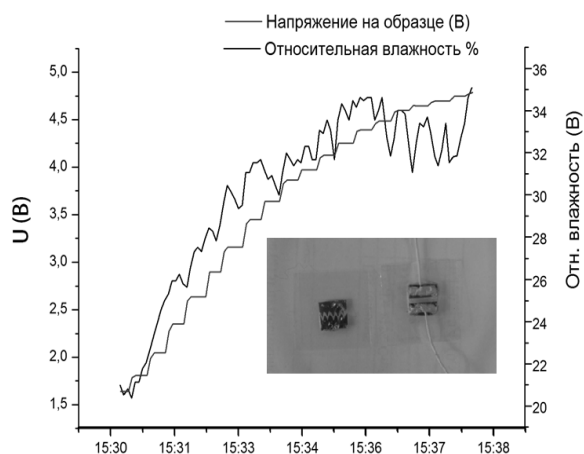


Рисунок 4. Отклик графенового сенсора влажности. На вставке общий вид сенсоров

Также на основе графеновой пленки изготовлен принципиально новый резистивный сенсор влажности (рисунок 4), который является высокочувствительным, надежным, работающим в режиме быстрого отклика.

С помощью ПММА созданы прозрачные проводящие графеновые электроды для пленок MoS_2 . На рисунке 5 представлен схематический вид такой структуры.

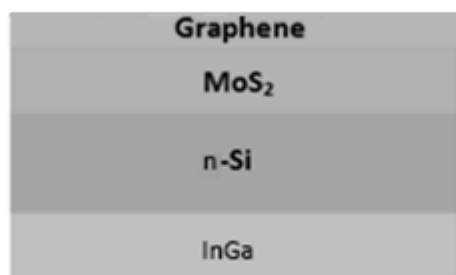


Рисунок 5. Схематическое изображение структуры на основе MoS_2 и графена

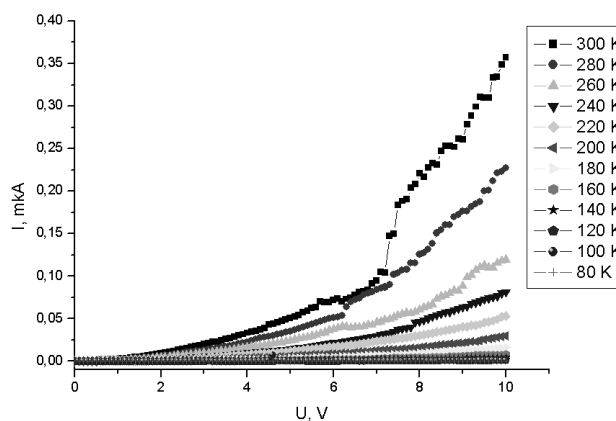


Рисунок 6. Вольт-амперная характеристика MoS_2 с графеновыми контактами, снятые при разных температурах

При снятии электрических характеристик MoS_2 графен служил верхним контактом, а в качестве омического нижнего контакта служила InGa паста. На рисунке 6 представлены вольт-амперные характеристики данной структуры снятые в диапазоне температур от комнатной до температуры жидкого азота.

Пленки графена, выращенные методом газофазного осаждения, обладающие прочностью, высокой проводимостью и прозрачностью, имеют широкие перспективы для применения в электронике.

Исследование выполнено при поддержке Гос. задания МОН № FSRG-2020-0017.

САПОНИТ-БАЗАЛЬТОВЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННО-КОНСТРУКЦИОННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ

Дроздук Т.А.¹, Айзенштадт А.М.¹, Фролова М.А.¹

САФУ имени М.В. Ломоносова, Россия

t.drozdyuk@narfu.ru

«SAPONITE-BASALT HEAT-INSULATING AND STRUCTURAL BUILDING MATERIAL»

Одним из наиболее рациональных путей повышения энергосбережения зданий и сооружений, возводимых в климатических условиях Севера и Арктики, является снижение теплопроводности

ограждающих конструкций. Создание строительных материалов, позволяющих улучшить энергоэффективность зданий, имеет важное народно-хозяйственное значение. Вместе с тем, одно из приоритетных направлений развития технологического комплекса России связано с рациональным природопользованием. Реализация данного направления не возможна без вовлечения в хозяйственную деятельность отходов производств, которые при изготовлении строительных композитов можно рассматривать в качестве техногенного сырья. Так при промышленной разработке месторождений алмазов на территории Архангельской области, значительное содержание сапонита в сопутствующих породах вызывает серьезные трудности, связанные с использованием оборотной воды [1, 2]. Архангельская алмазная провинция является второй сырьевой базой алмазов в России после месторождений Якутской алмазоносной провинции. Она включает в себя два месторождения алмазов – им. М.В. Ломоносова и им. В.П. Гриба. Отличительной особенностью кимберлитов месторождения М.В. Ломоносова от типичных кимберлитов Якутии является то, что, породы, слагающие трубки замещены сапонитом (глинистый минерал) [3], содержание которого доходит до 60 - 65%.

Нами показана [4] эффективность применения при производстве экологически безопасной в эксплуатации минераловатной теплоизоляции сапонитсодержащего материала (ССМ), используемого в качестве вяжущего вещества, полностью заменяющего связующие органические полимеры. Однако наряду с преимуществами нового инновационного теплоизоляционного композита, его водонестойкость ограничивает области применения. Наши исследования показали, что высокотемпературная модификация сапонита значительно изменяет его свойства [5, 6]. Так воздействие высокой температуры (900 °С) на ССМ приводит к увеличению истинной плотности, к уменьшению влагопоглощения, удельной поверхности и пористости. Также было установлено, что в затворенном водой механоактивированном ССМ при температуре 850 °С наблюдается эффект образования форстерита (Mg_2SiO_4), дальнейшее увеличение температуры больше не приводит к трансформациям в его структуре. Кроме того, интерес представляет и создание теплоизоляционно-конструкционных материалов состава «ССМ – базальтовые волокна», где в качестве базальтовых волокон возможно использовать и некондиционное сырье. Поэтому целью исследования являлась оценка влияния высокотемпературной обработки на физико-механические характеристики композитов состава «ССМ – базальтовые волокна».

В качестве вяжущего был использован ССМ, предварительно выделенный из суспензии оборотной воды и высушенный до постоянной массы. Далее была проведена активация ССМ до удельной поверхности не ниже 27000 м²/кг, используя способ механического воздействия в шаровой мельнице. Используемые базальтовые волокна были получены из сырьевого материала месторождения Мяндуха Архангельской области [7], индукционным способом плавления базальта и воздушно-дутьевом способе раздува расплава. Опытные образцы изготавливались из гидромасс с влажностью от 50 до 60% (в зависимости от содержания вяжущего в композите). Образцы первой партии доводились до постоянной массы при температуре 100 °С, образцы второй партии после предварительного высушивания до постоянной массы подвергались обработке при температуре 900 °С с различным временем выдержки (от 10 до 40 мин). Физико-механические характеристики полученных образцов определялись по стандартным методикам. Электронные фотографии микроструктуры композитов были получены на растровом электронном микроскопе Sigma VP.

В таблице 1 представлены составы, режимные параметры получения композитов и их основные физико-механические характеристики. Результаты испытаний показали, что оптимальное время выдержки образцов при температуре 900 °С составляет 10 мин, т.к. уже при этом режимном параметре происходит стабилизация теплофизических и физико-механических показателей.

Сравнение микроструктуры образцов, полученных двумя способами, показывает переход от рыхлой структуры минераловатных теплоизоляционных композитов (рисунок 1а), где частицы ССМ создают отдельные мостиковые связи между волокнами, к монолитной структуре конструкционно-теплоизоляционной системы (рисунок 1б), в которой адгезионное взаимодействие обеспечивается спеканием продуктов механоактивации ССМ.

Таблица 1 – Характеристика теплоизоляционно-конструкционных материалов

Базальтовые волокна, % по массе	ССМ, % по массе	Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, % по массе	Морозостойкость, циклы
Температура обработки 100±5 °С						
85	15	782	0,118	0,80	Происходит разрушение образцов	Происходит разрушение образцов
80	20	796	0,122	0,82		
75	25	835	0,134	0,93		

Температура обработки 900 °С / Время выдержки 10 мин						
85	15	775	0,104	1,61	25	25
80	20	787	0,124	2,89	27	30
75	25	827	0,137	3,83	28	35

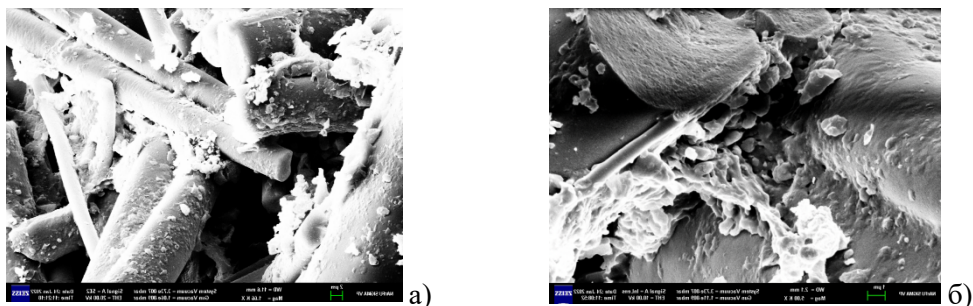


Рисунок 1. Микроструктура конструкционно-теплоизоляционных образцов:
а – без высокотемпературной обработки, $\times 1000$; б – выдержанного при 900 °С, $\times 5000$

Таким образом, установлено, что высокотемпературная обработка сапонит-базальтовых композитов обеспечивает увеличение их прочности на сжатие до 4 раз, делает полученные композиты устойчивыми к воздействию воды и отрицательных температур.

Работа выполнена на УНУ «Физикохимия поверхности нанодисперсных систем» в рамках плана НОЦ мирового уровня «Российская Арктика», при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-23-00047.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Миненко В. Г., Самусев А. Л., Тимофеев А. С. Глубокая переработка технологических шламодержащих вод алмазодобывающих предприятий с получением сапонита // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения 2013). – 2013. – С. 387-390.
2. Облицов А. Ю. Утилизация отходов обогащения алмазодержащей породы с учетом специфики месторождения им. М.В. Ломоносова // Записки Горного института. – 2011. – Т. 189. – С. 142-146.
3. Миненко В. Г. Обоснование и разработка электрохимического метода извлечения сапонита из оборотных вод // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – № 3. – С. 180-186.
4. Дроздук Т. А., Айзенштадт А.М., Тутьгин А.С., Фролова М.А. Неорганическое связующее для минераловатной теплоизоляции // Строительные материалы. – 2015. – № 5. – С. 86-88.
5. Морозова М. В, Айзенштадт А.М. Термическая модификация сапонитсодержащих отходов обогащения кимберлитовых руд // Развитие Северо-Арктического региона: проблемы и решения. – 2014. – С. 140-144.
6. Дроздук Т.А., Айзенштадт А.М., Королев Е.В. Высокотемпературная модификация сапонитсодержащего материала // Строительные материалы. – 2021. – № 11. – С. 30-35. – DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-797-11-30-35>.
7. Дроздук, Т.А., Айзенштадт А.М., Махова Т.А., Фролова М. А. Оценка пригодности базальтов для производства минерального волокна // Промышленное и гражданское строительство. – 2018. – № 7. – С. 52-56.

РАЗРАБОТКА ПОРОШКОВЫХ РЕЗИНО-ПОЛИМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ БИТУМА И АСФАЛЬТОБЕТОНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА **Никольский В.Г.¹, Красоткина И.А.¹, Дударева Т.В.¹, Гордеева И.В.¹, Горбатова В.Н.¹** **Лобачев В.А.², Дубина С.И.²**

¹ФИЦ ХФ РАН, Москва, Россия; ²АО «Энерготекс», Курчатова, Россия
yanadva@mail.ru

«DEVELOPMENT OF POWDER RUBBER-POLYMER MODIFIERS FOR BITUMEN AND ASPHALT CONCRETE FOR USE IN COLD CLIMATES»

Битум в составе дорожных асфальтобетонных покрытий эксплуатируется в широком диапазоне

температур и нагрузок, зависящих от природно-климатических условий региона и транспортных условий. Одним из способов снижения скорости накопления дефектов покрытия (колеи пластичности, усталостных и низкотемпературных трещин) является применение разнообразных модификаторов [1].

Федеральный исследовательский центр химической физики им.Н.Н.Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН) создал и на протяжении многих лет развивает технологию высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), позволяющую получать активный порошок дискретно девулканизованной шинной резины (АПДДР), являющийся основой резиновых и резино-полимерных модификаторов битума и асфальтобетона [2]. Структурные особенности модификаторов позволяют использовать их для модификации битума непосредственно в момент изготовления асфальтобетонной смеси, либо существенно сокращать время и энергозатраты на приготовление модифицированного битумного вяжущего для дорожного строительства. Установлено, что при содержании модификатора 12,5% реологические свойства битума улучшаются во всем температурном диапазоне эксплуатации [3] дорожного покрытия.

Специализированные установки для реализации ВСИ – роторные диспергаторы, лабораторные установки которых, сконструированные в ФИЦ ХФ РАН и имевшие производительность менее 1 кг/час, послужили базой для создания современных машин с производительностью до 200 кг/час, разработанных и выпускаемых АО «Энерготекс» (г.Курчатов) [4].

Созданные в сотрудничестве ученых ФИЦ ХФ РАН, инженеров и конструкторов АО «Энерготекс» модификаторы битума и асфальтобетона серии ПОЛИЭПОР, получаемые по технологии ВСИ на основе резины утилизированных шин, включены в «Реестр новых и наилучших технологий, материалов и технологических решений повторного применения» Минтранса РФ и «Классификатор строительных ресурсов» Минстроя РФ. В настоящее время ПОЛИЭПОР выпускается в двух модификациях ПОЛИЭПОР-Р и ПОЛИЭПОР-РП. ПОЛИЭПОР-Р содержит в своем составе АПДДР и антиагломерирующую добавку, ПОЛИЭПОР-РП дополнительно содержит в своем составе блок сополимеры типа стирол-бутадиен-стирол (СБС), и представляет собой однородный продукт совместного измельчения резины и СБС. Наличие СБС в составе модификатора ПОЛИЭПОР-РП обеспечивает повышенную, по сравнению с ПОЛИЭПОР-Р, устойчивость вяжущего к пластическим деформациям и образованию колеи в процессе эксплуатации дорожного покрытия. Это позволяет применять битумы, модифицированные ПОЛИЭПОР-РП, на дорогах с высокой интенсивностью движения в условиях преобладания тяжелых транспортных средств [5].

Возможности метода ВСИ позволяют создавать модификаторы, ориентированные на применение в различных условиях. В настоящей работе рассмотрены подходы к созданию композиционных модификаторов с улучшенными усталостными и низкотемпературными свойствами и температурным диапазоном эксплуатации свыше 100°C в условиях холодного климата.

В качестве материалов в работе были использованы АПДДР, полученные методом ВСИ из резины утилизированных шин (АПДДР-Ш), и из отходов резины на основе натурального каучука (АПДДР-НК), а также активные резино-полимерные порошки (АРПП), полученные высокотемпературным сдвиговым соизмельчением шинной резины и стирол-бутадиен-стирольного термоэластопласта (СБС) с содержанием СБС от 5 до 20%. Модифицированные вяжущие (МВ) для проведения испытания готовили в течение 3 мин при $T=160^{\circ}\text{C}$ и скорости вращения лопастной мешалки 600 об/мин, имитируя условия введения модификатора в асфальтобетонную смесь. Испытания проводили на образцах, подвергнутых кратковременному (RTFO) и долговременному (PAV) старению.

Влияние модификаторов на низкотемпературные свойства нефтяного дорожного битума исследовали методом ABCD [6] на приборе ABCD («Инфотех», РФ), а на усталостные свойства – методом линейной амплитудной развертки (LAS) [7] на реометре динамического сдвига MCR 101 («Anton Paar»).

На примере битумов марок БНД 70/100 и БНД 100/130 показано, что в диапазоне содержания в модифицированном вяжущем АПДДР-Ш от 7,5 до 17,5%, температура разрушения снижается на 4–13°C по сравнению с битумом (см. рисунок 1а), при этом напряжение разрушения возрастает на 30–230%. Положительное влияние на низкотемпературные свойства, как RTFO–, так и RTFO+PAV–состаренных образцов, оказывают: увеличение удельной площади поверхности и содержания модификатора, замена несортированной шинной резины на НК, увеличение содержание СБС в составе модификатора (см. рисунок 1б). Введение в состав модификатора СБС компенсирует увеличение остаточной деформации при летних температурах эксплуатации, которое в данной работе было отмечено для вяжущих, модифицированных АПДДР-НК.

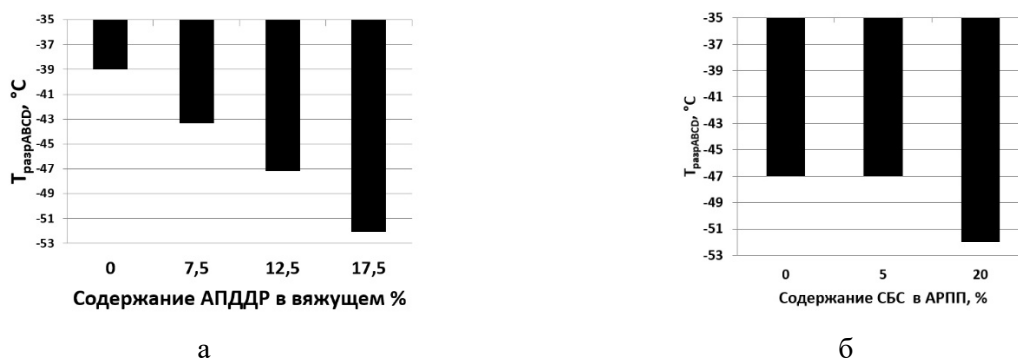


Рисунок 1. Влияние содержания АПДР в вяжущем на основе битума БНД 100/130 на $T_{\text{разрABCD}}$ RTFO-состаренных образцов (а); влияние содержания SBS в АРПП на $T_{\text{разрABCD}}$ RTFO-состаренных образцов вяжущих на основе битума БНД 100/130, содержащих 12,5% АРПП (б).

Отмечено существенное улучшение усталостных свойств модифицированных вяжущих по сравнению с базовым битумом при применении АПДР-НК. Так, снижение температуры хрупкого разрушения в LAS test (T_{CrLAS}) битума, модифицированного АПДР-НК, достигает 15°C по сравнению со снижением на $3-9^{\circ}\text{C}$ при применении АПДР-Ш и АРПП.

На основе проведенных исследований начата разработка технологии получения резино-полимерного модификатора на основе резины НК и с содержанием СБС более 20% для специального применения (мостовые сооружения в регионах с холодным климатом). Можно ожидать, что такой модификатор обеспечит улучшение усталостных и низкотемпературных свойств базового битума: увеличение усталостной долговечности, снижение температуры разрушения на $15-20^{\circ}\text{C}$ и увеличение напряжения разрушения не менее, чем в 2-2,5 раза.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 122040400099-5; 122040400089-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Porto M., Caputo P., Loise V. [et al.]. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances // *Appl. Sci.* – 2019. – V. 9. – No4. – P. 742. – DOI: 10.3390/app9040742.
2. Берлин А.А., Никольский В.Г., Красоткина И.А. [и др.]. Резиновые и резино-полимерные модификаторы асфальтобетонных смесей, получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Часть 1 // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2021. – № 2. – С. 2-9. – DOI: 10.31044/1994-6260-2021-0-2-2-9.
3. Berlin A. A., Nikolskiy V. G., Krasotkina I.A. [et al.]. Rubber and rubber-polymer modifiers of asphalt concrete mixtures produced by method of high-temperature shear grinding. Part 3. Evaluation of modification efficiency // *Polymer Science, Ser. D.* – 2022. – V.15. – No1. – P. 71–78. – DOI: 10.1134/S199542122201004X.
4. Патент № 2612637 Российская Федерация. Способ получения высокодисперсного полимерного материала и устройство для его осуществления: опубл. 09.03.2017 / Сорокин А.В., Лобачев В.А., Никольский В.Г. [и др.]; заявитель Сорокин А.В.
5. Dubina S.I., Sorokin A.V., Lobachev V.A. [et al.]. Composite Rubber-Polymer Binder in the Design and Construction of Amur Bridge // *Lecture Notes in Civil Engineering.* – 2021. – V. 141. – P. 119-128. – DOI: 10.1007/978-3-030-67654-4_14.
6. ГОСТ Р 58400.11–2019. Материалы вяжущие нефтяные битумные. Метод определения температуры растрескивания при помощи устройства ABCD: введен впервые: дата введения 2019-07-01. – М.: Стандартинформ, 2019.
7. AASHTO T391-20. Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep: дата введения 2011-02-22. – URL: <https://uwmarc.wisc.edu/linear-amplitude-sweep.php>.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВМПЭ ПОСЛЕ ВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ

Ефремов Д.Е.¹, Адаменко Н.А.¹, Агафонова Г.В.¹

¹ВолгГТУ, Волгоград, Россия

mvpol@vstu.ru

“STRUCTURE AND PROPERTIES OF UHMWPE AFTER EXPLOSIVE TREATMENT”

Повышенный интерес мирового рынка к сверхвысокомолекулярному полиэтилену (СВМПЭ), обладающему рядом уникальных свойств: низким коэффициентом трения, высокими износостойкостью, морозостойкостью и стойкостью в агрессивных средах, самой высокой прочностью из всех марок полиэтиленов в совокупности с низкой технологичностью полимера предопределил активный поиск различных методов его модификации [1, 2].

Перспективным, относительно новым и эффективным способом структурной модификации полимеров является взрывная обработка (ВО, взрывное прессование). Высокоскоростное воздействие одновременно высоких давлений (до 10 ГПа) и температур (до 1000 °С), ускоренное протекание различных физико-химических реакций обеспечивает формирование структуры и свойств полимера или полимерной композиционной системы, недостижимые другими способами обработки [3, 4]. Интенсивность структурных преобразований при ВО удается регулировать изменением схемы ударного нагружения, давления и времени воздействия ударной волны (УВ), конфигурацией ударного фронта, типа и состояния исходной полимерной порошковой системы [4].

Данная работа выполнена в рамках разработки технологии взрывного прессования СВМПЭ. СП СВМПЭ осуществляли в прессформах давлением 50 МПа, ВО проводили через пластину-ударник давлением 0,6-1,8 ГПа. Проведены сравнительные исследования влияния статического прессования (СП) и взрывной обработки на структуру, кристаллическое строение, термдеформационные, термические и прочностные характеристики СВМПЭ. Исследования осуществлялись с помощью рентгенофазового (РФА), термомеханического (ТМА) и дифференциально-термического (ДТА) анализов, электронной микроскопии с применением дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH), анализатора Netzsch 402 F3 Hyperion, электронного микроскопа Versa 3D DualBeam, дериватографа Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500. Прочность при растяжении и относительное удлинение определяли на универсальной разрывной машине LR5K Plus.

Исследования полимерных прессовок показали неоднозначность влияния вида прессования и параметров ВО на формирование структуры СВМПЭ. После СП формируется по данным электронной микроскопии рыхлая структура с открытыми границами между частицами, согласно РФА, его кристаллическая структура гетерофазная – аморфная, орторомбическая, а также наблюдается третья фаза, характерная для деформированного полимера – моноклинная (10,6 %). Степень кристалличности χ по сравнению с исходным порошком снижается с 54 до 46 %.

ВО интенсифицирует пластическую деформацию частиц, способствует уплотнению полимерных прессовок. После ВО давлением в ударном фронте 0,6-1,8 ГПа наблюдается сварка частиц, приконтактная деформация, а при достижении $P = 1,2-1,8$ ГПа уплотнение сопровождается оплавлением частиц и их интенсивной фрагментацией до 0,15-4,0 мкм. Выявлено, как и после СП, наличие моноклинной фазы с максимальным содержанием (11,2 %) после обработки минимальным давлением 0,6 ГПа, при котором преобладают процессы деформации. Неоднородность сжатого состояния, интенсивная деформация полимера и повышению дефектности структуры, уменьшению размера кристаллитов обеих фаз на 3-14 %.

Повышение давления ВО до 1,2-1,8 ГПа приводит к разогреву полимера, локальному плавлению за счет усиления процессов межчастичного трения, что сопровождается сшиванием макромолекул, его фазовой перекристаллизацией с уменьшением доли моноклинной фазы до 2,5-2,9 % и появлением новой фазы гексагонального углерода (2,5-2,9%). Наибольшие изменения кристаллической структуры СВМПЭ выявлены после ВО давлением 1,8 ГПа: доля моноклинной фазы снижается в 2 раза, формируется наименее дефектная структура с наибольшими кристаллитами, размер которых возрастает у орторомбической фазы в 2 раза, у моноклинной в 4 раза.

Данные ТМА свидетельствуют о недостаточном межчастичном и межмолекулярном взаимодействии после СП и ВО давлением 0,6 ГПа, что подтверждается тепловыми деформациями расширения (2,8-4,2 %) при нагревании полимера. ВО повышает термдеформационную устойчивость СВМПЭ, теплостойкость полимера увеличивается со 143 до 155 °С с максимум значений после ВО давлением 1,8 ГПа, что согласуется с результатами РФА и может быть связано со сшивкой макромолекул и карбонизацией полимера.

Установлено, что образование при ВО меж- или внутримолекулярных сшивок, не только повышают теплостойкость полимера, но и затрудняют процессы термодеструкции. Исследования термических характеристик СВМПЭ методом ДТА свидетельствуют о повышении после ВО температуры окисления и разложения полимера на 16-28 °С, по сравнению с характеристиками статически спрессованного полимера.

Произошедшие при ВО структурные изменения привели к одновременному повышению прочности и пластичности полимера до 58,5 МПа и пластичности до 520 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00178.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Михайлин Ю.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимерные материалы. – 2003. – № 3. – С. 18-21.
2. Злобин Б.С., Штерцер А.А., Киселев В.В. [и др]. Циклическое ударное прессование порошка сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Прикладная механика и техническая физика. – 2017. – Т. 58. – № 3. – С. 68-76.
3. Zhou J., Yan F. Improvement of the tribological behavior of ultra-high-molecular-weight polyethylene by incorporation of poly (phenyl p-hydroxyzoate) // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – V. 96. – No6. – P. 2336-2343.
4. Adamenko N.A., Agafonova G.V. Effect of explosive treatment on the structure and thermomechanical properties of filled polytetrafluoroethylene // Journal: International Polymer Science and Technology. - 2018. – V. 45. – No2. – P. 39-42.
5. Адаменко, Н.А. Взрывная обработка термостойких полимеров: [монография] / Н. А. Адаменко, Г. В. Агафонова, А. В. Казуров ; Волгоградский государственный технический университет. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2020. – 240 с. – ISBN: 978-5-9948-3885-3.

ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТВЕРДЫЕ СПЛАВЫ С НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ СВЯЗКОЙ И УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОРОДОРАЗРУШАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА, РАБОТАЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ

А.А. Зайцев, Е.И. Замулаева, Е.А. Левашов

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
aazaitsev@bk.ru*

**“HIERARCHICAL HARDMETALS WITH NANOMODIFIED BINDER AND IMPROVED
PROPERTIES FOR A NEW GENERATION OF MINING TOOL FOR THE ARCTIC”**

Крупнозернистые твердые сплавы WC-Co из-за уникального сочетания износостойкости, прочности и трещиностойкости являются безальтернативным материалом для изготовления рабочих элементов породоразрушающего инструмента. Хорошо известно, что механические и эксплуатационные свойства твердых сплавов можно варьировать в широком интервале либо за счет изменения содержания кобальта, либо влияя на средний размер зерна карбидной фазы, однако эти два приема не позволяют одновременно увеличить износостойкость и трещиностойкость. Износостойкость и трещиностойкость являются взаимоисключающими свойствами и при использовании традиционных подходов рост одной из этих характеристик всегда сопровождается снижением второй. Были предприняты многочисленные попытки введения в состав твердых сплавов на стадии смешивания исходных порошков наночастиц оксидов, карбидов, карбонитридов и углеродных нанотрубок [1, 2], однако этот подход не дает положительного эффекта, поскольку возникают многочисленные проблемы со спеканием таких порошковых смесей. Одновременно повысить износостойкость и трещиностойкость твердых сплавов возможно посредством легирования, позволяющего сформировать в связующей кобальтовой фазе за счет распада пересыщенного твердого раствора наноразмерные выделения.

Коллективом авторов НИТУ «МИСиС» предложен принципиально новый подход к получению твердых сплавов WC-Co с наномодифицированной связкой за счет введения в их состав карбида тантала. Теоретическое обоснование такого подхода дано в работе [3], где на основании расчетов методом функционала электронной плотности продемонстрирована термодинамическая возможность формирования в сплавах WC-TaC-Co дисперсных выделений Co₃Ta.

Крупнозернистый порошок карбида вольфрама (ЗАО «Компания «Вольфрам», Россия) смешивался с порошками кобальта марки Extra Fine (Umicore, Бельгия) и карбида тантала (H.C. Starck, Германия). Затем твердосплавная смесь гранулировалась и формовалась на гидравлическом прессе при давлении 1 т/см². Спекание проводилось в вакуумно-компрессионной печи при температуре 1450 °С, что

обеспечило пористость сплавов после спекания менее 0,1%. После спекания образцы подвергались термической обработке по оптимизированным режимам.

Исследования твердого сплава методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ПЭМ высокого разрешения (ВР) позволили обнаружить в кобальтовой связке наночастицы $(Ta_xW_yCo_z)C_k$ с характерным размером около 5 нм и периодом решетки около 0,31 нм (рисунок 1).

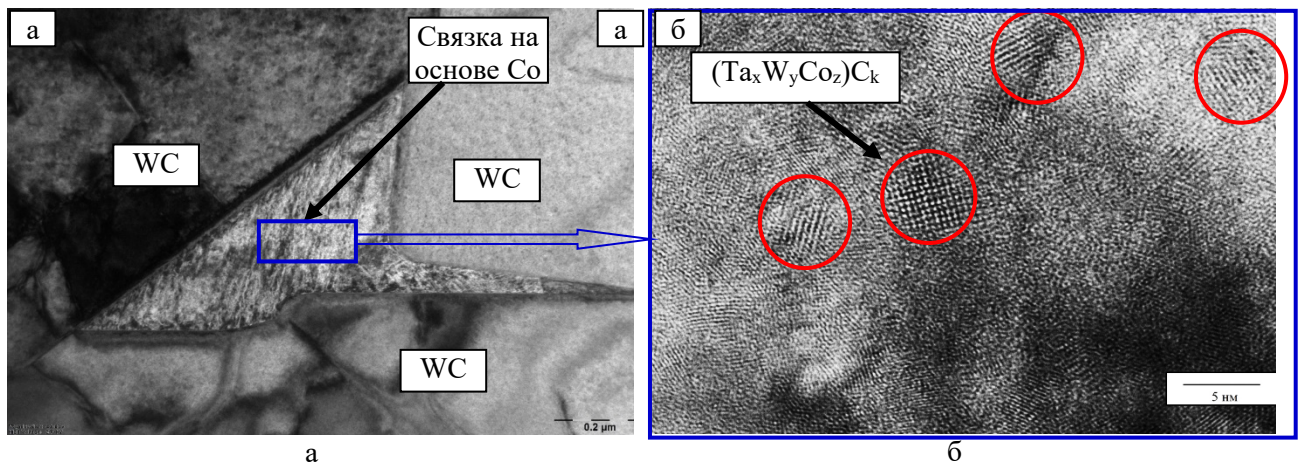


Рисунок 1. Микроструктура иерархического твердого сплава ВК6И-В: ПЭМ (а) и ПЭМ ВР (б)

На рисунке 2 представлены зависимости скоростей установившейся стадии ползучести для крупнозернистого иерархического сплава ВК6И-В и стандартного крупнозернистого сплава ВК6-В с близким размером зерна. В интервале температур от 300 до 450 К скорость ползучести иерархического сплава несколько выше, чем стандартного. В интервале температур от 500 до 970 К при близких значениях сжимающих нагрузок энергия активации ползучести иерархического сплава становится больше, чем у стандартного. Разница в скоростях ползучести существенно зависит от температуры. Например, для температуры 500 К и нагрузке 1630 МПа скорость ползучести сплава ВК6И-В меньше в 8,5 раз, чем стандартного ВК6-В, в тоже время при температуре 970 К скорости отличаются всего в 1,33 раза.

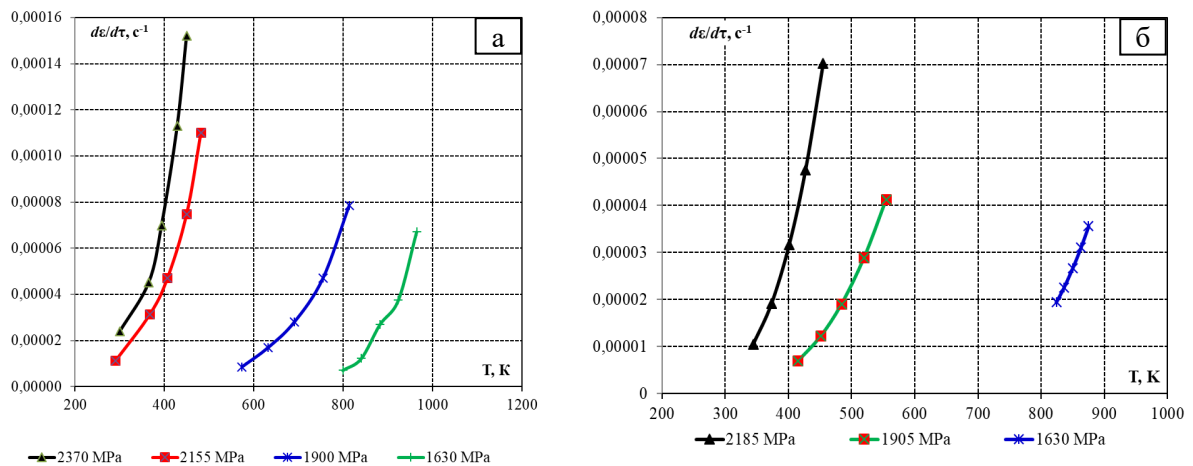


Рисунок 2. Зависимость скорости ползучести от температуры для крупнозернистого иерархического сплава ВК6И-В (а) и стандартного сплава ВК6-В (б)

Проведены комплексные материаловедческие исследования иерархических твердых сплавов, а также шахтные испытания инструмента, оснащенного разработанными сплавами, в результате которых установлено, что эксплуатационная стойкость возрастает более чем в два раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (договор № 20-08-00750/22).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Sun L., Xiong J., Guo Z. Effects of nano- Al_2O_3 additions on microstructures and properties of WC-8Co hard metals // *Advanced Materials Research*. – Trans Tech Publications Ltd, 2010. – V. 97. – P. 1649-1652.
2. Patent US2008/0179104 A1 United States, E21B10/08. Nano-reinforced WC-Co for improved properties / Zhang Y., Zhan G., Sheng X. [et al.]; заявитель Smith International, INC. – 15 p.
3. Kirklin S., Saal J.E., Hegde V.I., Wolverson C. High-throughput computational search for strengthening precipitates in alloys // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 102. – P. 125-135.

СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД ZN И AL, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ(II) КАЛИЯ, ДЛЯ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ CS(I) ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

Иванов Н. П.¹, Колодезников Э.С.¹, Папынов Е.К.¹, Драньков А.Н.¹

¹ДВФУ, Владивосток, Россия

vaaloversoul@mail.ru

“LAYERED DOUBLE HYDROXIDE OF ZN AND AL, MODIFIED WITH POTASSIUM HEXACYANOFERRATE(II) FOR SORPTION OF CESIUM RADIONUCLIDES FROM LIQUID MEDIA”

Для генерации электроэнергии, необходимой для функционирования многих объектов инфраструктуры в условиях крайнего Севера, оптимально применение атомных электростанций (АЭС). Например, функционирующая в настоящий момент Билибинская АЭС является безальтернативным источником энергии для горнорудных и золотодобывающих предприятий Чукотки [1]. В результате деятельности таких АЭС образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), содержащие множество опасных радионуклидов, в частности Cs-137. Перед мировым научным сообществом сегодня стоит приоритетная задача по нахождению новых и улучшению уже известных способов извлечения этого радионуклида из ЖРО. Одним из таких способов является селективная сорбция Cs(I) на неорганических сорбентах, в частности – модифицированных слоистых двойных гидроксидах (СДГ) [2].

Так, в работе [3] описывается применение Zn-Al-СДГ, модифицированного гексацианоферрат(II)-ионами, для извлечения Cs(I) из жидких сред. В настоящей работе мы получили сорбционные материалы на основе Zn-Al-СДГ, модифицированного $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ как уже известным методом прямого осаждения [3], так и впервые примененным для получения данного материала методом обратного осаждения, что позволило улучшить сорбционные характеристики СДГ.

Для получения Zn-Al-ФОЦ-СДГ методом прямого осаждения производили покапельное прибавление NaOH к смеси хлоридов цинка ($\text{C}(\text{Zn}^{2+}) = 1$ моль/л), алюминия ($\text{C}(\text{Al}^{3+}) = 0,5$ моль/л) и гексацианоферрата (II) калия ($\text{C}(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 0,25$ моль/л) до pH = 10 при постоянном перемешивании. Для получения Zn-Al-ФОЦ-СДГ методом обратного осаждения производили покапельное прибавление смеси хлоридов цинка и алюминия (концентрации солей равны соответствующим концентрациям в методе прямого осаждения) к раствору, содержащему NaOH и Na_2CO_3 . После завершения обратного осаждения производили покапельное прибавление к полученному материалу в форме густой белой взвеси $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Материал тщательно промывали дистиллированной водой и подвергали термической обработке в сушильном шкафу при температуре при 100 °C в течение 24 часов.

Образцы были характеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, США).

Исследование сорбционных характеристик проводили в статических условиях. В полипропиленовую пробирку помещали навеску сорбента и приливали раствор CsCl требуемой концентрации, соотношение Т:Ж = 1:1000. Отбор проб для измерения остаточной концентрации Cs в растворе проводили после 24 часов на орбитальном шейкере. Остаточную концентрацию Cs в растворе определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе Thermo Solar AA M6 (Thermo Electron Corporation, США).

На рисунке 1 представлены дифрактограммы полученных образцов. Как видно из рисунка 1, все образцы содержат характерные пики слоистых двойных гидроксидов Zn-Al-СДГ. При получении сорбента методом обратного осаждения снижается интенсивность пиков. Предположительно это наблюдается из-за уменьшения размера кристаллитов при использовании метода обратного осаждения. При модификации гексацианоферратом(II) калия наблюдается формирование характерных пиков смешанного ферроцианида калия и цинка.

На рисунке 2 представлены сорбционно-селективные характеристики процесса извлечения Cs(I)

из монокомпонентного раствора. Как видно из рисунка 2, при использовании метода обратного осаждения возросли коэффициенты распределения $Cs(I)$, что предположительно происходит ввиду получения материалов с кристаллитами меньшего размера при использовании данного метода.

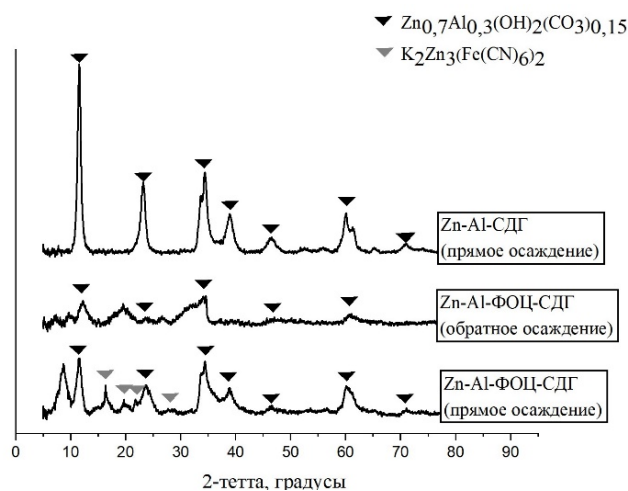


Рисунок 1. Дифрактограммы полученных образцов

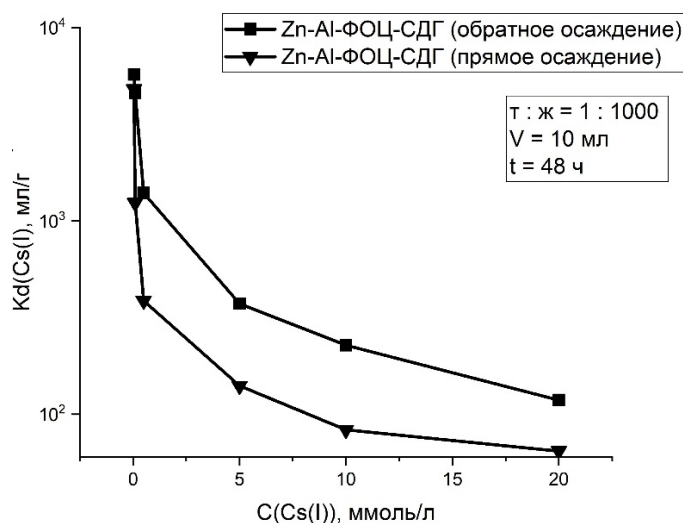


Рисунок 2. Коэффициенты распределения $Cs(I)$ при извлечении цезия из монокомпонентного раствора

В результате проведенных исследований синтезированы различными методами слоистые двойные гидроксиды Zn и Al, модифицированные $K_4[Fe(CN)_6]$. Образцы характеризованы методом рентгенофазового анализа. Полученные модифицированные материалы Zn-Al-ФОЦ-СДГ являются перспективными сорбентами для извлечения радионуклидов $Cs(I)$ из жидких сред и демонстрируют высокие сорбционно-селективные характеристики по отношению к $Cs(I)$ в монокомпонентном растворе. При получении сорбентов методом обратного осаждения увеличиваются достигаемые коэффициенты распределения $Cs(I)$ предположительно за счет уменьшения размера кристаллитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема № 00657-2020-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. – М.: ДеЛи принт, 2008. – 512 с. – ISBN 978 5 94343 173-9.
2. Gua P., Zhanga S., Li X. [et al.]. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution // Environmental Pollution. – 2018. – P. 493-505. – DOI 10.1016/j.envpol.2018.04.136.
3. Пшинко Г. Н., Пузрная Л. Н., Федорова В. М. [и др.]. Слоистый двойной гидроксид Zn и Al,

интеркалированный гексацианоферрат(II)-ионами, - сорбент для извлечения радионуклидов цезия из водных сред // Радиохимия. – 2014. – Т. 57. – № 3.– С. 221-226.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕРАТОВ СТРОНЦИЯ, ПРИМЕНИМЫХ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВНЫХ СИСТЕМ

Иванова А. Е.¹, Азон С. А.¹, Шичалин О. О.¹, Папынов Е. К.¹, Колодезников Э. С.¹

¹ ДВФУ, Владивосток, Россия

ivanova.aevg@dvfu.ru

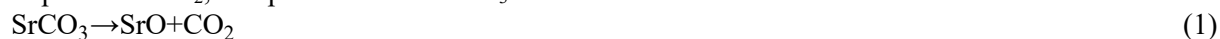
“DEVELOPMENT OF METHODS FOR THE SYNTHESIS AND RESEARCH OF STRONTIUM CERATES APPLICABLE AS COMPONENTS OF FUEL CELL”

Высокотемпературные протонпроводящие материалы являются уникальным классом оксидных материалов, способных к протонной проводимости в восстанавливающих атмосферах. Помимо того, что такие системы представляют значительный фундаментальный интерес, их практическое применение также неоспоримо, поскольку протонная проводимость в них может достигать высоких значений. Это открывает возможности применения керамик на основе таких систем для фабрикации твёрдых электролитов для широкого спектра средне- и высокотемпературных твёрдооксидных электрохимических устройств. Последние достижения в области твёрдооксидных протонпроводящих материалов связаны с синтезом материалов со структурой перовскита, таких как BaCeO₃, BaZrO₃, BaCeO₃-BaZrO₃, SrCeO₃, and LaScO₃ [1].

Материалы на основе SrCeO₃ представляют интерес из-за их потенциального применения в топливных ячейках, водородных сенсорах, H₂-D₂ газовых хранилищ etc. Указанные материалы обычно получают методом твёрдофазного синтеза при высоких (более 1200 °C) температурах в течении длительного времени (до 14 часов) [2]. Таким образом, существует потребность уменьшения времени синтеза данных материалов.

Материалы были синтезированы по следующей схеме: стехиометрические количества порошков SrCO₃ и CeO₂ были смешаны в высокоэнергетической планетарной мельнице (Tencan, XQM-0.4 A), масса мелющих тел составляла 0,33 от массы порошков, частота оборотов 550 с⁻¹, время размолта 1 ч. Полученные порошки были запрессованы в изостатическом прессе (SJYP-12TS) при давлении прессования 200 МПа. Полученные таблетки диаметром 10 мм были отожжены в высокотемпературной муфельной печи (SafTherm, STM-8-17) при температуре 1500 °C с различным временем выдержки (1, 2, 3, 4, 5, 6 часов).

В ходе отжига протекала реакция разложения SrCO₃ с образованием SrO. SrO, в свою очередь, реагировал с CeO₂, с образованием SrCeO₃.



В целях сравнения характеристик полученной керамики, также была получена керамика состава SrCeO₃ по методике, представленной в литературных данных [3].

Полученные образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа. Количественное определение массовых долей фаз в образцах керамики было проведено методом уточнения Ритвельда в программном обеспечении “Profex”. Дифрактограммы образцов представлены на рисунке 1. Соотношения фаз в образцах представлены в таблице 1.

По результатам рентгенофазового анализа, все образцы характеризуются содержанием двух фаз: SrCeO₃ и CeO₂, причём соотношения фаз в образцах, полученных по разработанной методике, оставались постоянными, что позволяет сделать вывод об оптимальном времени отжига в 1 ч. В образце, полученном по методике (2) содержание CeO₂ оказалось сравнительно выше. Вероятно, параллельно реакции образования SrCeO₃ идёт процесс испарения SrO, причём с увеличением температуры отжига скорости процессов растут неравномерно: скорость реакции растёт быстрее.

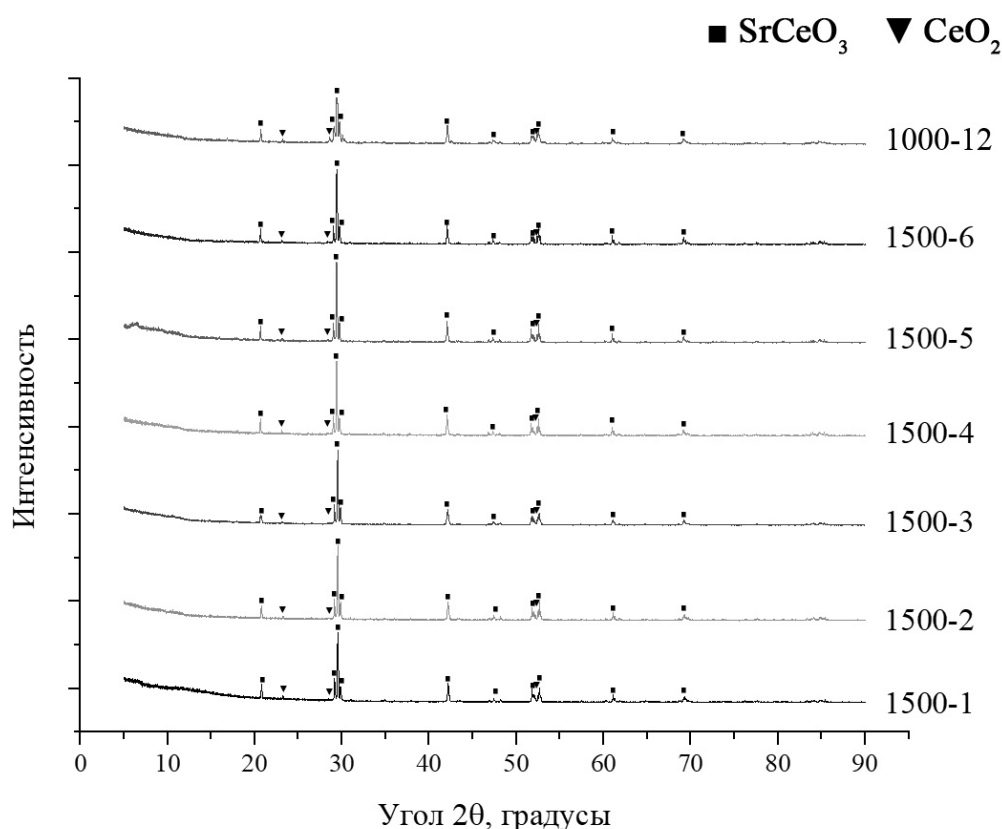


Рисунок 1. Дифрактограммы полученной керамики

Таблица 1 – Массовые соотношения фаз в полученных образцах

Наименование образца	Массовая доля SrCeO ₃ , масс. %	Массовая доля CeO ₂ , масс. %
SrCeO ₃ 1500-1	99,9	0,01
SrCeO ₃ 1500-2	98,6	1,4
SrCeO ₃ 1500-3	98,8	1,2
SrCeO ₃ 1500-4	98,6	1,4
SrCeO ₃ 1500-5	98,5	1,5
SrCeO ₃ 1500-6	98,7	1,3
SrCeO ₃ 1000-14	95,1	4,9

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 00657-2020-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kochetova N., Animitsa I, Medvedev D. [et al.]. Recent activity in the development of proton-conducting oxides for high-temperature applications // RSC Advances. – 2016. – V. 77. – No6. – P. 73222–73268. – DOI 10.1039/c6ra13347a.
2. Y. Ling, X. Wang, Z. Ma, K. Wei [et al.]. Review of experimental and modelling developments for ceria-based solid oxide fuel cells free from internal short circuits // Journal of Materials Science. – 2019. – V. 55. – P. 1–23. – DOI 10.1007/s10853-019-03876-z.
3. Yuan J., Sun J., Wang J. [et al.]. SrCeO₃ as a novel thermal barrier coating candidate for high-temperature applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 740. – P. 519–528. – DOI 10.1016/j.jallcom.2018.01.021.

ВЛАГОЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА

Красильникова Л.Н.¹, Алексеев Д.¹, Кычкин А.К.², Васильева Е.Д.², Шилова О.А.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Российская академия наук, Санкт-Петербург, Россия

²Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения

*Российской академии наук», Якутск, Россия
olgashilova@bk.ru*

“WEATHERPROOF COATINGS FOR WOOD PROTECTION IN YAKUTIA”

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (ИХС РАН) является создателем класса органосиликатных (ОС) композитов, используемых в виде покрытий, клеев, герметиков, прессматериалов и паст. Разработан большой ассортимент ОС покрытий, выпускаемых по ТУ 84-725 и имеющих широкое применение благодаря целому комплексу эксплуатационно полезных свойств – хорошие диэлектрические характеристики, атмосферостойкость, термо- и морозостойкость, гидрофобность и др.

Для защиты изделий из стеклопластиков ОС материалами с заданными свойствами проведена поисковая работа по созданию новых марок ОС композиций, соответствующих условиям их применения. Покрытия должны иметь достаточный уровень физико-механических показателей и низкое влагопоглощение, быть стойкими в зоне очень холодного климата при воздействии низких отрицательных температур.

С этой целью исследованы полимерные связующие, способные создавать с полисилоксанами надежную матрицу будущего покрытия, подобраны необходимые силикатные компоненты для наполнения полимерных матриц, в лабораторных условиях проводятся испытания полученных составов, включая физико-химические (ЯМР, ИК), физико-механические (определение прочностных характеристик) и специальные методы исследования. В работе учтены результаты длительных климатических испытаний, проводимых на открытых площадках ЯНЦ СО РАН “ИФТПС СО РАН”, Республика Саха (Якутия).

Полученные результаты позволяют провести некоторую ранжировку разработанных покрытий по физико-механическим свойствам, отношению к низким температурам, влагопоглощению в зависимости от состава композиции.

ОС покрытия, модифицированные органическими полимерами (полиуретановыми, эпоксидными, полиэфирными), имеют хорошую адгезию к стеклопластикам – 1 балл по ГОСТ 15140, гидрофобны – угол смачивания 98° , стойки в температурном интервале плюс 60 – минус 60°C . Образцы покрытий из модифицирующих полимеров на металлических подложках выдержали экспонирование на климатической площадке (г. Якутск) в течение года без изменения внешнего вида. Эти покрытия можно рекомендовать в качестве атмосферостойких и влагостойких для защиты стеклопластиков в условиях очень холодного климата Якутии. Работа по выбору состава покрытия для стеклопластиков и исследованию их свойств продолжаются.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кудина Е. Ф.

БелГУТ, Гомель, Беларусь, ИММС НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

kudina_mpri@tut.by

“STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYBRID FUNCTIONAL MATERIALS”

Развитие современной техники предъявляет повышенные требования к физико-химическим и механическим свойствам композиционных материалов, обеспечивающих их устойчивость к значительным колебаниям температуры и влажности, агрессивным средам, а также прочностным нагрузкам, совокупность которых определяет эффективность использования материала в конструкциях. Широкое применение эпоксидных смол обусловлено широким спектром их высоких физико-механических и эксплуатационных свойств. Однако при этом эпоксидные смолы относительно хрупки, склонны к растрескиванию, недостаточно прочны при ударе.

Одним из направлений решения данных проблем может быть: 1 – обеспечение эластичности композиционных материалов на основе эпоксидных смол введением органических компонентов и получения многокомпонентных комбинированных матриц; 2 – повышение прочности материалов посредством введения в их состав минеральных наполнителей.

Функционализация эпоксидной смолы (ЭС) органическими компонентами обеспечивает эластичные свойства и снижает хрупкость связующего [1, 2]. Введение различных по составу, структуре и свойствам минеральных добавок эффективно воздействует на структурные

параметры исходных и функционализированных эпоксидных смол [2, 3]. Функционализирующими реагентами являлись фенолоформальдегидная резольная смола (ФФС) и бинарный феноло-каучуковый компонент (ФФС/каучук – ФФСК), который представляет раствор каучука и модифицированной фенольной смолы в органическом растворителе. В качестве дисперсных наполнителей ЭС и комбинированных органических матриц применяли высокодисперсные силикатсодержащие продукты (шунгит, ценосферы и синтезированный железосодержащий гибридный наполнитель на основе эпоксидносиликатной матрицы (эпоксисиликат железа)) [4].

Получены составы композиционных материалов на основе исходной и функционализированной ЭС. Исследовано влияние соотношения компонентов комбинированной матрицы и типа наполнителя на процессы отверждения композиций и физико-механические свойства гибридных функциональных материалов. Показано влияние технологических условий процесса структурообразования композиции и физико-химического взаимодействия компонентов матрицы и полимолекулярных дисперсных продуктов на структуру и свойства структурно организованных гибридных материалов.

Функционализация олигомера ЭС. Экспериментальные исследования показали, что при введении в олигомер эпоксидиановой смолы ФФС или бинарного компонента ФФС/каучук получают агрегативно устойчивые гомогенные композиции в широком диапазоне концентрационных соотношений. Отвержденные составы на основе бинарного связующего характеризуются более низкими значениями модуля упругости.

При оптимизации составов и технологических режимов получения покрытий на основе функционализированной эпоксидной смолы установлено, что при формировании покрытий при $T=180^{\circ}\text{C}$ качество и характеристики материала улучшаются при уменьшении концентрации полиэтиленполиамина в составе композиции. При термическом отверждении из композиции формируется гомогенный материал без фазового расслоения. Анализ изменения адгезии к стали материалов, полученных на основе ЭС, функционализированной ФФС/каучук, показали, что более высокой адгезионной прочностью обладают составы с содержанием ЭС до 60% и сформированные при 180°C без полиэтиленполиамина. Отверждающим реагентом в данной системе выступает присутствующая ФФС.

Изучение деформационно-прочностных свойств объемных образцов позволило установить, что образцы из ЭС разрушаются при деформации 6,0-6,5%, а образцы из ЭС, функционализированной компонентом ФФС/каучук, при 40%. Установлено, что образцы на основе функционализированной ЭС после снятия напряжения способны восстанавливать практически первоначальный размер, что свидетельствует о значительном повышении упругости материала в сравнении с материалом, полученным на основе исходной ЭС. Анализ изменения микротвердости композиций показывает, что функционализация ЭС способствует повышению микротвердости органической матрицы. Наибольшее увеличение микротвердости достигается при функционализации ЭС фенолокаучуковым компонентом.

Улучшение физико-механических свойств отвержденного комбинированного связующего происходит вследствие полимеризации органических компонентов с образованием межмолекулярных связей между образующимися полимерными матрицами.

Влияние силикатсодержащих наполнителей на свойства ЭС-матриц. Установлено, что введение в композиты исследуемых силикатсодержащих наполнителей улучшает их физико-механические характеристики. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что введение дисперсных силикатсодержащих наполнителей в эпоксидную смолу приводит к увеличению прочности композитов: шунгита – до 35%, эпоксисиликата железа – до 27%, ценосфер – до 15%. Наблюдаемый рост физико-механических показателей связан с микродисперсионным упрочнением матрицы. Наибольшее повышение прочности композита при введении шунгита обусловлено многокомпонентным составом данного наполнителя, включающего ряд наноразмерных компонентов. Анализ влияния наполнителей на микротвердость композиций на основе ЭС показал, что введение ценосфер повышает микротвердость до 30%, эпоксисиликата железа – до 29%, шунгита – до 28%. Применение

силикатсодержащих наполнителей в комбинированном связующем приводит к увеличению прочности материала при сжатии до 7% без ухудшения эластичности материала.

Таким образом, улучшение физико-механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидиановой смолы возможно при использовании двух технологических приемов: 1 – функционализации связующего с получением комбинированных матриц, 2 – модифицировании связующего или комбинированных матриц минеральными силикатсодержащими наполнителями. На основании установленных закономерностей получены гибридные многофункциональные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, которые могут использоваться в качестве защитных покрытий для металлических поверхностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T21УЗБГ-012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kudina H.F., Bukharov S.N., Sergienko V.P. Composite Materials Intended to Repair Mechanochemical Defects in Pipelines // In: Advances in Engineering Research. – V. 26 / Ed. by V.M. Petrova. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2019. – ISBN: 978-1-53614-714-8. – Chapter 3. – P. 107-172.
2. Sergienko V.P., Bukharov S.N., Kudina E. [et al.]. Review on Materials for Composite Repair Systems // Non-destructive Testing and Repair of pipelines / Ed. by E.N. Barkanov, A. Dumitrescu, I.A. Parinov. – Springer International Publishing, 2018. – ISBN: 978-3-319-56579-8. – P. 269-189.
3. Кудина Е.Ф. Получение и свойства комбинированных эпоксидных покрытий // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2017. – № 4. – С. 11-25.
4. Kudina E.F. Synthesis and Properties of Dispersed Hybrid Materials Based on a Silicate Matrix // Glass Physics and Chemistry. – 2012. – V. 38. – No1. – P. 172-179.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СПЛАВЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫМ ПЕРЕПЛАВОМ С УПРАВЛЯЕМЫМ МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

Кузьмичев Е.Н.^{1,2}, Дроздов Е.А.^{1,2}, Штарев Д.С.¹

¹*ХФИЦ Институт материаловедения ДВО РАН, Хабаровск, Россия*

²*Дальневосточный государственный университет путей сообщений, Хабаровск, Россия
e_kuzmichev@mai.ru*

**“METAL COMPOSITE ALLOY, OBTAINED BY ELECTRIC SLAG REMELTING WITH
CONTROLLED MAGNETO HYDRODYNAMIC ACTION”**

В современном высокотехнологичном мире играют основополагающую роль, обеспечивая жизнь и развитие человеческого общества, являясь базой для дальнейшего развития технического прогресса. Обладая уникальным сочетанием свойств, изменяющимся в широком диапазоне, металлические материалы находят широкое применение в самых разных областях промышленности.

Существующие традиционные технологии производства металлических материалов обычно придают им крупнозернистое строение, поскольку используют высокую температуру обработки, при которых возникающие мелкие зёрна нестабильны и увеличиваются в размерах в результате роста.

Общеизвестно, что заранее приготовленные частицы можно ввести в расплав извне (экзогенная технология) или спровоцировать их образование из составляющих компонентов в металлическом расплаве (эндогенная технология). Для реализации подобных технологий, наряду с решением задачи ввода или провоцирования образования частиц в расплаве, нужно обеспечить их устойчивость, что предполагает определённую смачиваемость в системе «частица-расплав». Принимая во внимание тот факт, что при массовом производстве разлива стали может длиться десятки минут, можно с уверенностью предположить, что частицы любой природы (эндо- или экзогенной) в условиях реального металлургического производства не смогут сохранить свои размеры. Получение подобных сплавов металлургическим путем, как правило, затруднено, поскольку вся структура отличается крайней неоднородностью с точки зрения размера частиц и их распределения по структуре. Такая структура обуславливает крайне неудовлетворительное сочетание прочностных и пластических свойств сплавов, поэтому получают их исключительно методами порошковой металлургии. Однако методы порошковой металлургии недоступны для крупносерийного энергетического машиностроения,

поэтому исследователи разных стран не оставляют попытки получать ДУС жидкофазными методами, которые могли бы открыть перспективы более широкого использования этих сплавов в изготовлении деталей и узлов, предназначенных для работы в условиях высоких температур и напряжений.

В этой связи актуальность приобретают исследования в области ресурсосберегающих технологий, позволяющих использовать минеральное сырье комплексно, без его глубокой технологической переработки. Особый интерес для получения сплавов представляет электрошлаковый переплав легированной шихты основного флюоритного типа, полученной на основе минеральных концентратов, содержащих оксиды легирующих элементов.

Для получения материалов использовалась технология электрошлакового переплава с применением импульсных электрофизических методов воздействия на шлаковую и металлическую ванны, таких как магнитные импульсы. Данный подход позволит обеспечить достижение контролируемого формирования фазового и структурного состава получаемых металлических композиционных материалов, при введении в металлическую матрицу карбидов тугоплавких металлов (ZrC).

Шлаковая ванна представляет собой ионный расплав и в ней протекает множество диффузионных и химических процессов, можно ожидать повышение степени легирования за счёт влияния на эти процессы и на движение ионов с помощью высокочастотной вибрации шлаковой ванны.

Основным фактором, определяющим формирование тороидального движения шлака, является действие возникающих в шлаковой ванне электродинамических сил. Наложение внешнего магнитного поля на электродинамическую силу, имеющую схожую природу возникновения, приведёт к появлению результирующей силы, которая будет способствовать изменению движения шлака в шлаковой ванне. Воздействие постоянным магнитным полем приведёт, на наш взгляд, к искажению существующей автоколебательной системы шлаковой ванны, а воздействие переменным магнитным полем - к хаотическому движению шлака.

Было исследовано воздействие постоянным и переменным магнитным полем с различной величиной магнитной индукции. Величина магнитной индукции варьировалась за счёт изменения напряжения на обмотках электромагнита. Количество перешедшего циркония в сплав при воздействии магнитным полем представлено в таблицах 1 и 2.

Большее влияние оказывает воздействие переменным магнитным полем. На наш взгляд, это можно объяснить также возникающим эффектом вибрации электрода, погружающегося в шлаковую ванну, с частотой переменного магнитного поля, что дополнительно искажает магнитные силовые линии и дробит отрывающуюся каплю металла, увеличивая площадь взаимодействия металла и шлака.

При величине магнитной индукции 0,52 Тл переход циркония в металл по сравнению с ЭШП без управляющего воздействия увеличился примерно в 3 раза.

Таким образом, экспериментально доказано, что воздействие магнитным полем оказывает влияние на процессы, протекающие в шлаковой ванне при электрошлаковом переплаве, в результате чего повышается переход легирующего элемента в сплав.

Таблица 1 - Химический состав опытных сплавов, мас. %

№	Режим		Состав сплава					Zr в шлаке
	Род тока	В, Тл	Zr	C	Si	P	S	
1	Постоянный	0,14	1,32	1,39	0,08	0,03	0,03	5,52
2	Постоянный	0,24	2,81	1,41	0,09	0,03	0,04	4,47
3	Постоянный	0,36	4,15	1,44	0,11	0,04	0,03	3,22
4	Постоянный	0,48	5,12	1,42	0,15	0,04	0,04	2,83
5	Постоянный	0,52	4,42	1,45	0,14	0,03	0,04	2,67

Таблица 2 - Химический состав опытных сплавов, мас. %

№	Режим		Состав сплава					Zr в шлаке
	Род тока	В, Тл	Zr	C	Si	P	S	
1	Переменный	0,14	2,64	1,47	0,16	0,05	0,04	3,89
2	Переменный	0,25	3,63	1,48	0,14	0,06	0,04	2,32
3	Переменный	0,36	4,18	1,45	0,16	0,05	0,03	2,21
4	Переменный	0,43	6,20	1,44	0,17	0,06	0,04	1,81
5	Переменный	0,52	9,02	1,39	0,19	0,06	0,04	1,41

При этом больший эффект даёт воздействие переменным магнитным полем, с помощью которого

содержание циркония в металле достигло 9 мас. %, что в 3 раза превышает количество, полученное в обычных условиях. Такой результат, на наш взгляд, объясняется возникновением в шлаковой ванне хаотических автоколебаний, повышающих интенсивность перехода легирующего элемента в металл.

Микроструктура полученного сплава представляет собой перлитную матрицу с равномерными вкраплениями карбидов циркония. Микротвёрдость перлита составила $HV_{0,005}$ 112...194, карбидов циркония – $HV_{0,005}$ 1280...1406. Микрорентгеновский профиль сплава показывает качественную картину распределения элементов в структуре. Карбид циркония распределён в перлитной матрице равномерно и представляет включения правильной формы. Значения микротвёрдости, внешний вид, картина распределения дают основания считать, что включения являются карбидной фазой циркония, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

1. Проведённые экспериментальные исследования показали, что при электрошлаковом переплаве низкоуглеродистой сварочной проволокой возможно её легирование элементами с высоким сродством к кислороду, находящимися во флюсе в виде оксидов. К таким элементам, в частности, относится цирконий, стоящий в ряду активности непосредственно у кислорода.

2. Установлено, что наиболее рациональными восстановителями циркония являются алюминий и углерод, однако степень эффективности восстановления различна. Кроме того, эти элементы выполнили функцию дополнительных легирующих элементов.

3. Износостойкость полученных сплавов превышает износостойкость стали 40Х на 15%. Пределы прочности на растяжение находятся в пределах 620...675 МПа, ударная вязкость колеблется от 57 до 69 Дж/см². Указанные свойства соответствуют свойствам легированных сталей типа 55ХГ, 18ХГТ и др., предназначенных для изготовления нагруженных деталей, работающих под действием вибраций, ударных нагрузок и значительных сил трения.

4. Разработанные материалы дают возможность получать сплавы с содержанием карбида циркония до 9 мас.%. Сплавы, полученные при электрошлаковом переплаве, можно использовать для изготовления высоконагруженных деталей или в качестве основы для инструментальных сталей типа ХВГ.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, РАБОТАЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ДИНАМИЧЕСКОГО НАГРУЖЕНИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Курзина Н.М.¹, Васюлин М.О.¹, Амбарян А.С.¹, Курзина Е.Г.¹

¹*ПУТ (МИИТ), Москва, Россия*

kurzina.nadia@gmail.com

**“CRITERIA FOR ASSESSING THE PERFORMANCE OF ELASTOMERIC STRUCTURAL
MATERIALS WORKING UNDER THE CONDITIONS OF PERIODIC DYNAMIC LOADING AT LOW
AMBIENT TEMPERATURES”**

Масштабное освоение Северных регионов нашей страны потребует развитие транспортной инфраструктуры для организации грузопотоков, в первую очередь для доставки полезных ископаемых новых месторождений в промышленные зоны, а также пассажирских перевозок. Климатические и геологические условия Севера предполагают экстремально низкие температуры воздуха, большие перепады, слабые грунты в летний период и наличие глубокого ледяного покрова в зимний, а также большого количества водных объектов: рек, озер, через которые потребуется строительство мостовых сооружений. Причем, в перспективе грузовое движение будет организовано по большегрузному варианту, что вызовет рост уровня напряжений в элементах пролетных строений в 1,5 - 1,8 раза по сравнению с существующими и конструкциях подвижного состава. Это приведет к резкому увеличению усталостных повреждений и сокращению срока их эксплуатации. В связи, с чем актуальной задачей научных исследований является разработка новых технических решений по уменьшению уровня напряжений в элементах пролетных строений, мостового полотна, узлах подвижного состава, удельных затрат на дальнейшее обслуживание, увеличению наработки за счет применения современных полимерных демпфирующих материалов, обладающих рациональными упруго-гистерезисными свойствами и стойкостью к климатическим воздействиям.

Существующие эластомерные материалы – полимерные композиты на основе резиновых смесей и термоэластопласты - имеют ряд ограничений по температурным условиям эксплуатации, которые являются приоритетными свойствами для объектов Северного исполнения. В связи с чем, необходимо разработать критерии оценки работоспособности демпферов в условиях низких температур

окружающей среды и подвергающихся периодическим динамическим нагрузкам.

Стеклование аморфных и частично кристаллических полимеров происходит в диапазоне температур, поэтому температура стеклования является экстраполированной усредненной характеристикой. Лабораторно ее определяют, как физическим методом (дифференциальной сканирующей калориметрией), так и методом динамического механического анализа. Метод дифференциальной сканирующей калориметрией основан на изменении теплового потока, как функции температуры. Установленная температура стеклования может варьироваться в зависимости от конкретных свойств, метода и условий, выбранных для измерения этой температуры. Также, данный метод не учитывает тепловыделения при динамической работе эластомера.

Метод динамического механического анализа основан на фиксировании резкого падения динамического модуля упругости при колебаниях с номинальной частотой 1 Гц и нагреве со скоростью 5°C/мин. Однако, условия нагружения эластомеров, работающих в транспортных сооружениях и конструкциях, значительно отличаются по амплитудным, частотным характеристикам и скорости нагрева-охлаждения. Поэтому, значение температуры стеклования, может отличаться от действительного.

В связи с чем предложено определять скачкообразное изменение динамического модуля упругости эластомерных материалов при колебательном процессе с характерными для транспортных сооружений и конструкций амплитудами нагрузок и частотами нагружений, в условиях воздействия температур до -60 °C.

Способность эластомеров эффективно перерабатывать разночастотные динамические вибрации характеризуется упруго-гистерезисными свойствами. Для их качественной оценки использованы жесткостные характеристики, определенные в диапазоне температур эксплуатации Северных объектов (от +23°C до -60 °C): статическая и динамическая (секущая и тангенциальная) жесткости, коэффициенты изменения жесткости в зависимости от характера нагружения и температуры. В качестве объекта исследований выбраны: резиновый композит из морозостойкого каучука с пластификатором и высокомолекулярной противостарительной добавкой (РК) и композиционный термоэластопласт (ТЭП), представляющий собой смесь полиэфирных блоксополимеров и поливинилхлорида пластика.

Сравнительный анализ жесткостных характеристик материалов в динамическом режиме нагружения показал, что критериями предельных состояний демпфирующих материалов может являться увеличение коэффициента динамической жесткости более чем в четыре раза.

Построена зависимость изменения динамической жесткости при амплитуде нагрузок 20-90 кН и частоте нагружений 10 Гц от температуры исследуемых материалов (рисунок 1), которую целесообразно использовать при выборе их сфер применения.

Показано, что термоэластопласт (ТЭП) сохраняет эластичность до температуры -25°C, после которой происходит интенсивная кристаллизация полимерной матрицы до достижения температуры стеклования, характеризующаяся скачкообразным изменением свойств в диапазоне от -25°C до -35°C.

Морозостойкий резиновый композиты при температуре -60°C работает в области высокоэластической деформации, но происходит начало его кристаллизации, выраженное в росте динамической жесткости.

Следовательно, для нахождения морозостойкости эластомеров, предназначенных для демпфирования колебаний инфраструктурных транспортных сооружений и узлов подвижного состава, достаточно определить динамическую жесткость в зависимости от температуры в середине низкочастотного диапазона.

Морозостойкость полимерной композиции зависит от природы полимера, химического состава и содержания пластификатора. Пластификаторы позволяют реализовать гибкость цепи полимера вследствие понижения потенциального барьера макромолекулы, однако эффективность их действия зависит от конкретной модификации. Наименьшую морозостойкость придают полимерам полиэфирные пластификаторы.

Таким образом, за показатель морозостойкости можно принять температуру, при которой скачкообразно увеличивается жесткость полимерных материалов, т.е. модуль упругости. При этом, температурный переход полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное необходимо определять в условиях, близких к эксплуатационным.

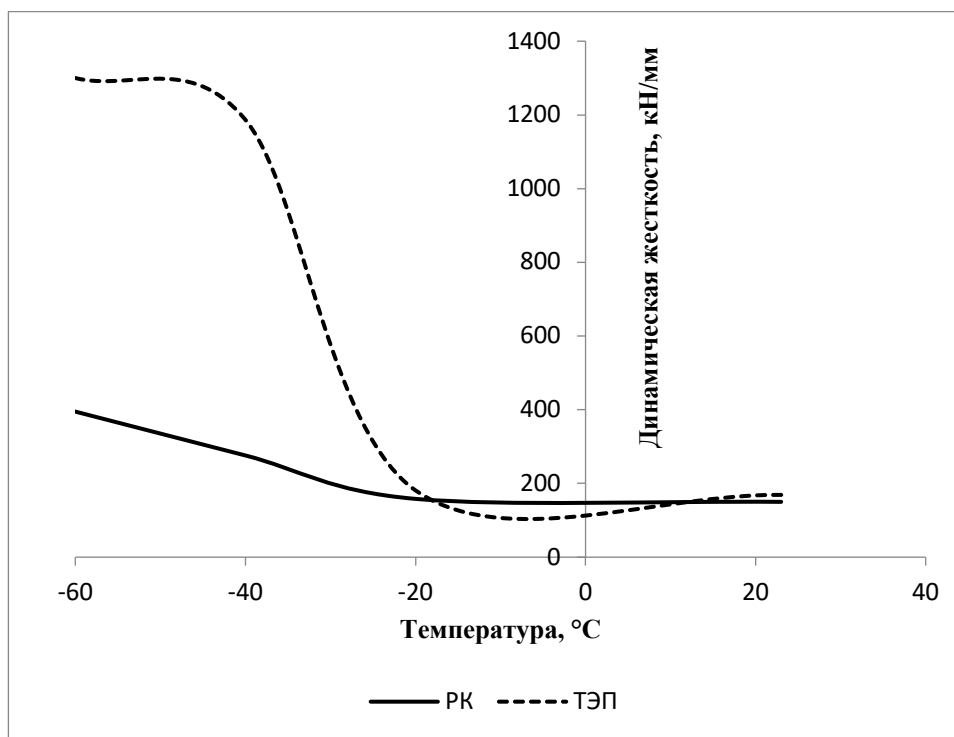


Рисунок 1. Изменение динамической жесткости полимерных композитов в зависимости от температуры

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА И СТРУКТУР ГРАФЕН/ФТОРИРОВАННЫЙ ГРАФЕН/КРЕМНИЙ

Куркина И.И.

СВФУ им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

ii.kurkina@s-yfu.ru

« INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL, ELECTRICAL, AND OPTICAL PROPERTIES OF FLUORINATED GRAPHENE AND GRAPHENE/FLUORINATED GRAPHENE/SILICON STRUCTURES »

Фторированный графен – это производная графена с образованием связи C-F для углерода, находящегося в базисной плоскости графена, электрические свойства которого можно настраивать, изменяя соотношение C/F. Фторографен – предельный случай фторированного графена, когда каждый атом углерода связан с атомом фтора – считается одним из самых тонких изоляторов.

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических, структурных и электрических свойств суспензии и пленок фторированного графена и структур графен/фторированный графен/кремний. Был получен набор графеновых суспензий, часть которых пропускали через мембранный фильтр с размерами пор 1,2 мкм, 0,4 мкм, 0,2 мкм, для того чтобы выявить, как влияет размер исходных частиц на время фторирования. Полученные графеновые суспензии фторировали в водном растворе фтороводородной кислоты в течении времени от 4 до 28 дней. Получили набор суспензий фторированного графена (ФГ) с разным временем фторирования. Для исследования оптической запрещенной зоны были использованы как суспензии ФГ, так и пленки ФГ, нанесенные на полиэтилентерефталатовую подложку (ФГ/ПЭТ). Для исследования структурных и электрических свойств использовали кремниевую подложку (Si), на которую наносили суспензию ФГ, и после высыхания образовывалась пленка ФГ на Si (ФГ/Si). С использованием пленок ФГ были созданы структуры графен/фторированный графен/кремний (G/ФГ/Si), электрические свойства которых сравниваются со структурой G/MoS₂/Si, G/ФГ/MoS₂/Si и G/ФГ/MoS₂/ФГ/Si. Предполагается, что фторированный графен улучшит электрические характеристики структур для использования их в качестве солнечных элементов.

Работа выполнена по проекту FSRG-2020-0017 государственного задания Минобрнауки России на

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ И БЕЗОПАСНОСТИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНИКИ

Лепов В.В.

ИФТПС СО РАН, Якутск, Россия

lepov@iptpn.ysn.ru

«FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF NEW MATERIALS AND PRODUCTS SAFETY DESIGN»

Создание новых материалов всегда представляло собой трудную задачу, связанную с решением ряда комплексных междисциплинарных задач. Различными принципами руководствуются химия и материаловедение, черная и цветная металлургия, нанотехнологическая отрасль, однако общими остаются фундаментальные физические законы, определяющие предельные характеристики и оптимальные соотношения свойств конструкционных и функциональных материалов. В настоящее время мир поставлен перед необходимостью решения ряда насущных вопросов, связанных с безопасностью создаваемых и уже используемых в сложных технических системах материалов, включая энергетические комплексы и протяженные транспортные системы, в том числе предназначенные для экстремальных климатических условий Севера и Арктики [1-3]. Анализ этих факторов с позиций современного состояния фундаментальной науки приводит к обоснованию универсального системно-структурного подхода к созданию новых материалов и систем, в том числе предназначенных для экстремальных условий эксплуатации.

Кроме известных механических и физико-химических принципов создания материалов [4-6], в связи с развитием новых возможностей компьютерного конструирования, молекулярных и квантовых технологий, большое значение приобретают идеи системно-структурного подхода [7-8], базирующегося на наиболее общих экстремальных принципах, теореме Нётер, синергетике, теории динамического хаоса и теории фазовых переходов (рисунок 1). В то же время в рамках развиваемой концепции 4-ой промышленной революции во всём мире для создания новых материалов активно используются принципы машинного обучения, как технологии искусственного интеллекта [6, 9].

Хотя последние представляются весьма перспективными для ряда специальных задач, таких как ускоренное построение эмпирических регрессионных зависимостей, оптимизация испытаний, классификация и кластеризация, а также оценка вероятностей для разработки новых составов оксидных соединений, композиционных материалов, электролитов, некоторых металлических сплавов сложного состава, что позволяет разрабатывать материалы с заранее заданным комплексом свойств как макроскопического, так и микроскопического масштаба, основываясь на их структуре [10], однако теоретической основой этих методов остаются знания, основанные на фундаментальных принципах, и соответствующие методические подходы. Без них развитие каких-либо из технологий искусственного интеллекта не представляется возможным.

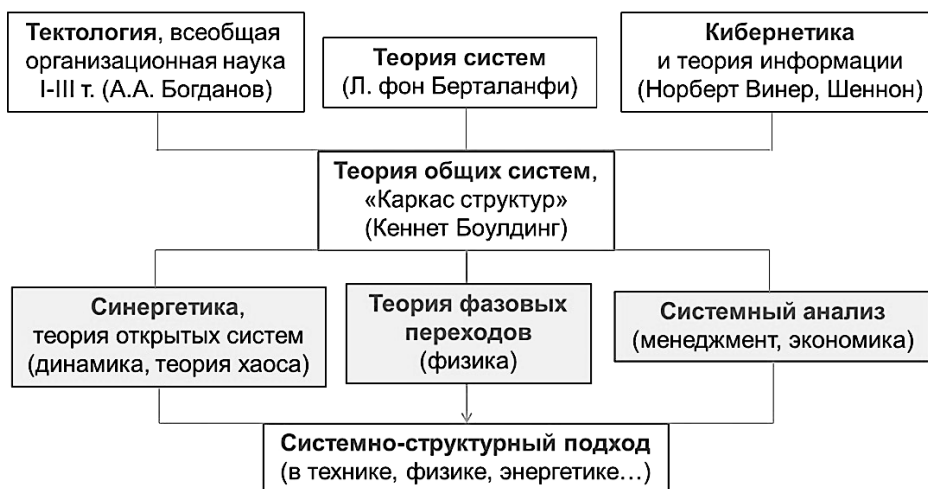


Рисунок 1. Развитие системно-структурного подхода

Более того, хотя методы машинного обучения и привлекают внимание учёных, их применение крайне ограничено. Конкретный метод может быть применён только для одного материала, что не

позволяет проводить сравнительный анализ, а разработка единой структуры машинного анализа требует существенного прогресса именно в применении фундаментальных подходов к проблеме. Только в этом случае применимость методов машинного обучения в материаловедении будет существенно расширена, также как эффективность и возможность обобщения обученных моделей. В частности, приложение машинного обучения к вопросам хранения, управления и анализа большими данными (Big Data) если и окажется важнейшим направлением исследований в будущем, то пока хорошие результаты получены только в обработке больших объемов данных, что позволило решить некоторые задачи обработки изображений, распознавания речи и т.п.

В настоящее время наиболее актуальным подходом в материаловедении, и машиностроении в целом, представляется широкое использование фундаментальных принципов, которые в большом числе исследований предаются забвению, тем самым опуская уровень качества разработок ниже безопасного. Даже в сложных проектах практической направленности на первый план, согласно концепции допустимого риска, ставятся вопросы экономической выгоды в ущерб защищенности персонала, условий проживания населения и состояния окружающей среды.

На рисунке 2 представлен пример визуализации результатов стохастического моделирования роста трещины в бетоне, армированном органическими волокнами.

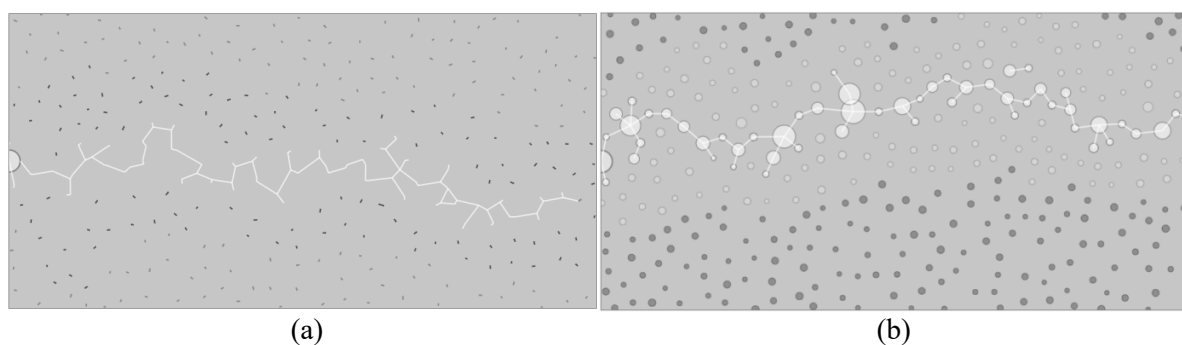


Рисунок 2. Модельная визуализация роста трещин в бетоне: а) без наполнителя и б) с наполнителем из органических волокон

Решение таких задач позволяет, например, устанавливать закономерности ультразвукового бурения грунта в экстремальных условиях окружающей среды.

Работа выполнена в ИФТПС СО РАН при поддержке Программы ФНИ Министерства науки и высшего образования РФ (проект FWRS-2021-0039), а также РФФИ и Государственного фонда естественных наук Китая (проект 21-52-53036) с использованием оборудования ЦКП ЯНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лепов В.В. Надежность и ресурс технических систем в экстремальных условиях эксплуатации // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86. – № 6. – С. 36-39.
2. Lepov V.V., Petrov N.A., Prokhorov D.V. [et al.]. Concept of Integrity, Reliability and Safety of Energy and Transport Systems for Cold Climate Regions // E3S Web Conf. – 2020. – V. 209. – No05009. – DOI: 10.1051/e3sconf/202020905009.
3. Lepov V. V. Integrity and lifetime in extreme environment of Arctic regions // Procedia Structural Integrity. – 2019. – V. 20. – P. 1-3. – DOI: 10.1016/j.prostr.2019.12.106.
4. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Состояние и перспективы арктического материаловедения // Вестник Российской академии наук. – 2017. – Т.87. – № 9. – С. 827–839.
5. Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина В.М. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2016. – Т. 59. – № 1. – С. 11-22.
6. Yue Liu, Tianlu Zhao, Wangwei Ju, Siqu Shi. Materials discovery and design using machine learning // Journal of Materiomics. – 2017. – V. 3. – No3. – P. 159-177.
7. Lepov V., Petrov N., Pavlov N. System Analysis of the Modern Materials and Technologies in Power Engineering and Industry for the Russian North and Arctic // Methodological Problems in Reliability Study of Large Energy Systems (RSES 2021). AIP Conf. Proc. – 2021. –V. 10 (in print).
8. Лепов В.В. Ошибка Эйнштейна. Часть 4: Вселенная из хаоса: системно-структурный подход // Наука и техника в Якутии. – 2021. – Т. 40. – № 1. – С. 54-60.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОДНОВРЕМЕННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ И ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЕМОЭЛЕКТРЕТОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРА DER-331 И ОТВЕРДИТЕЛЯ ХТ-450/1

Микрюкова Я.К.¹, Мочалова Е.Н.¹, Масалов Д.А.¹, Галиханов М.Ф.¹

¹КНИТУ, Казань, Россия

yana_mikriukova@mail.ru

« INFLUENCE OF CURING AND POLARIZATION TEMPERATURE ON THE CHARACTERISTICS OF CHEMOELECTRETS BASED ON OLIGOMER DER-331 AND HARDENER XT-450/1 »

Аннотация. Изучены поляризованные образцы, полученные из композиций на основе эпоксидного олигомера DER-331 и отвердителя ХТ-450/1, а также хемоэлектреты данного состава. На основе анализа электретных свойств, полученных образцов установлено, что максимальные электретные характеристики соответствуют режиму получения образцов при температуре 100 °С.

Проведение реакции получения сшитой структуры в постоянном электрическом поле вызывает ориентацию подвижных функциональных групп, способных участвовать в процессах поляризации с участием дипольно-сегментальных фрагментов, с последующей фиксацией структуры полимера за счет химического сшивания и «замораживания» подвижности макромолекул. Электрет, полученный при этом, носит название хемоэлектрет [1].

Целью данной работы является получение неполяризованных образцов и электретов аналогичного состава, а также изучение влияния условий (а именно – температуры) одновременного отверждения и поляризации на электретные характеристики (V_s , $\sigma_{эф}$, E) полученных модифицированных материалов.

Для проведения исследований были получены хемоэлектреты в процессе совмещения синтеза полимера путем отверждения исходного эпоксидного олигомера DER-331 с помощью отвердителя ХТ-450/1 с процессом поляризации в постоянном электрическом поле с напряжением 5 кВ при продолжительности 2 часа, с последующим охлаждением в течение 30 минут без снятия поляризирующего воздействия. Температура одновременной поляризации и отверждения составила 90, 100, 110 °С. Параметры электростатического поля полимера измеряли методом периодического экранирования приемного электрода при помощи измерителя параметров электростатического поля марки ИПЭП-1.

Представленные в работе [2] исследования показали, что максимальные остаточные значения (на 60-е сутки хранения) потенциала поверхности ($V_s = 0,038$ кВ), эффективной поверхностной плотности заряда ($\sigma_{эф} = 0,016$ мкКл/м²) и напряженности электрического поля электрета ($E = 1,9$ кВ/м) соответствуют содержанию отвердителя ХТ-450/1 в составе композиции равному 45 масс.%. Поэтому все дальнейшие исследования были проведены при содержании отвердителя ХТ-450/1 - 45 масс. % в составе композиции.

На рисунке 1 приведены кривые спада потенциала поверхности (V_s). Отметим, что кривые спада эффективной поверхностной плотности ($\sigma_{эф}$), а также напряженности электрического поля электрета (E), имеют аналогичный характер. Как видно из рисунка, максимальные значения электретных характеристик образцов, характеризующих первый участок кривых (до 10 суток хранения), соответствуют температуре 100°С (кривая 2). А именно значения потенциала поверхности на 1 сутки хранения образцов составляют 0,25 кВ, на 5 сутки – 0,208 кВ соответственно (кривая 2).

Зависимости всех электретных характеристик (V_s , $\sigma_{эф}$ и E) для всех образцов описываются спадающей с течением времени кривой. Снижение потенциала поверхности (V_s), эффективной поверхностной плотности заряда ($\sigma_{эф}$) и напряженности электростатического поля электрета (E) при различных значениях температуры практически прекращаются к 50-55 суткам хранения образцов, при этом максимальные значения электретных характеристик соответствуют температуре одновременного отверждения и поляризации 100 °С.

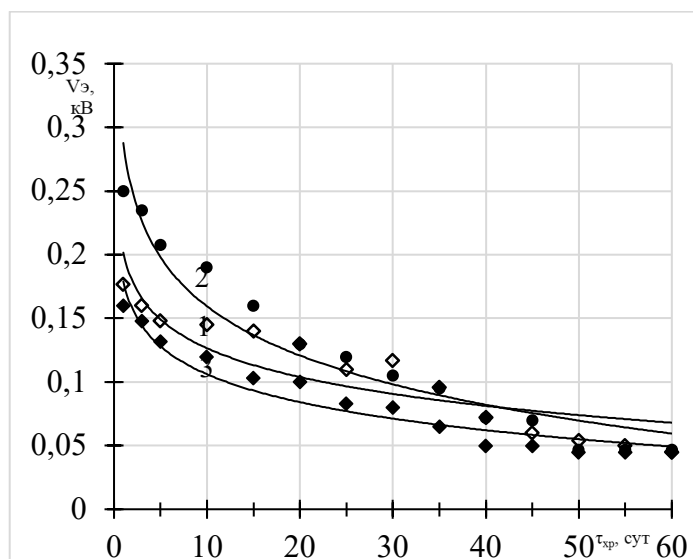


Рисунок 1. Спад потенциала поверхности ($V_{э}$) для образцов на основе олигомера DER-331 и отвердителя ХТ-450/1 (45 масс. %), полученных в процессе одновременного отверждения и поляризации при температурах 90 °C (кривая 1), 100 °C (кривая 2) и 110 °C (кривая 3) при напряжении поляризации 5 кВ в течение 2 часов

При стабилизации значений электретных характеристик (при времени хранения образцов свыше 45 суток) значения $V_{э}$ для образцов, полученных при температурах 90, 100 и 110 °C становятся близкими (0,05 кВ при температуре 90 °C, 0,047 кВ – при температуре 100 °C и 0,045 кВ при температуре 110 °C соответственно – рисунок 1) и практически не зависят от температуры одновременного отверждения и поляризации. Для эффективной поверхностной плотности заряда $\sigma_{эф}$ – 0,048 мКл/м² и напряженности электростатического поля электрета E – 4,5 кВ/м.

Влияние температуры одновременного отверждения и поляризации на электретные характеристики хемозлектретов на основе олигомера DER-331 может быть объяснено с точки зрения двух конкурирующих факторов: частоты пространственной сетки образующейся трехмерной полимерной матрицы и подвижности функциональных групп, способных участвовать в процессах поляризации с участием дипольно-сегментальных фрагментов. При увеличении температуры одновременного отверждения и поляризации возрастает как частота пространственной сетки отверждаемой полимерной матрицы, создающая дополнительные стерические затруднения в процессе ориентации полярных групп, так и подвижность функциональных групп, способных участвовать в процессах поляризации.

В результате проведенных исследований установлено, что увеличение температуры одновременного отверждения и поляризации от 100 до 110 °C в процессе получения хемозлектретов на основе олигомера DER-331 и отвердителя ХТ-450/1, не приводит к росту электретных характеристик. Следовательно, оптимальной при изготовлении композиций данного состава является температура 100 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ваганов Г.В., Галиханов М.Ф., Гороховатский Ю.А. [и др.]. Физические свойства сетчатых полимеров на основе эпоксидных смол. – СПб.: Фора-принт, 2015. – 92 с. – ISBN 978-5-903187-66-9.
2. Микрюкова Я.К., Мочалова Е.Н., Галиханов М.Ф. Изучение влияния условий одновременного отверждения и поляризации на электретные характеристики хемозлектретов на основе олигомера DER-331 и смеси ароматических аминов // Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. тр. II Всеросс. научной конф. (с международным участием), Казань, 25–26 мая 2021 года / Отв. редактор Н.Е. Темникова. – Казань: КНИТУ, 2021. – С. 103-104.

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АБС-ПЛАСТИКА

Минзагирова А.М.¹, Галиханов М.Ф.¹, Хайруллин Р.З.¹

¹⁾ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
alsu.minzagirova@mail.ru

«ELECTRET PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON ABS-PLASTIC»

Такой материал, как акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС), является довольно популярным и востребованным в производстве. Этот материал используют для изготовления, деталей интерьера, панелей приборов автомобилей, металлизированных деталей бытовой техники, медицинских принадлежностей, игрушек и т.д. АБС-пластик обладает многими преимуществами по сравнению с другими видами полимерных материалов. В первую очередь это более высокими эксплуатационными показателями, что объясняется его повышенной стойкостью к механическим повреждениям и защищенностью от факторов внешней среды. Во-вторых, высокая устойчивость к щелочам, жирам, бензину и прочим агрессивным средствам. Также, активно используются полимерные композиции на основе АБС с добавлением дисперсных наполнителей, с улучшенными эксплуатационными свойствами [1,2].

Одним из отраслей использования полимерных композиций с дисперсными наполнителями является изготовление на их основе полимерных электретов, так как добавление в полимерную матрицу наполнителей, способствует повышению стабильности и характеристик электретов. Электретом называется постоянно наэлектризованный диэлектрик, несущий положительный или отрицательный заряд и способный создавать электрическое поле в окружающей его пространстве. Традиционное применение электретных материалов - это использование их в производстве элементов системы автоматического управления и обработки данных в преобразующих устройствах, в узлах трения, в качестве своеобразных аккумуляторов электрической энергии, в медицине (в качестве имплантатов, аппликаторов), и в качестве «активной» упаковки для пищевых продуктов [3,4]. Поэтому было актуально исследование влияния дисперсного наполнителя на изменение электретных свойств АБС-пластика.

Композиции изготавливались на основе акрилонитрил-бутадиен-стирола (ABS2332) с добавлением монтмориллонита (15А) в количестве 2 и 4 мас. %. Электретирование образцов осуществлялось в поле коронного разряда. Электретные свойства характеризуются показателями потенциала поверхности (V), напряженностью электрического поля (E) и поверхностной плотностью зарядов (σ_{ef}).

Наполнение полимера 2 и 4 мас. % монтмориллонита приводит к значительному увеличению электретных свойств, выраженных на графике показателем потенциала поверхности V (рисунок 1). Резкий спад потенциала поверхности в первые сутки хранения обусловлен высвобождением носителей заряда из мелких поверхностных энергетических ловушек. После этого величина потенциала поверхности определяется количеством инжектируемых носителей заряда, попавших в более глубокие энергетические ловушки.

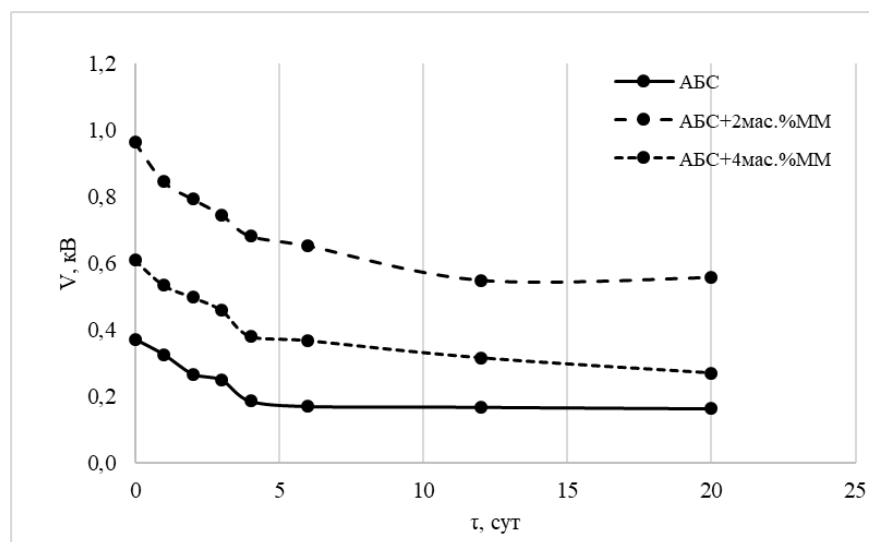


Рисунок 1. Изменение показателя потенциала поверхности от времени хранения для АБС и его композиций с монтмориллонитом

Наблюдается повышение электретных характеристик АБС в 3,4 раза при введении монтмориллонита в количестве 2 мас.%, и в 1,7 раз при введении 4 мас.% (измерение на 20-ые сутки) (таблица 1). Это объясняется появлением в материале новых структурных элементов, способных выступать в качестве ловушек инжектируемые носители зарядов (дипольные группировки наполнителей, граница раздела фаз «полимер-наполнитель»). Либо из-за поляризации на границе

раздела фаз системы, которая обусловлена разностью электропроводности компонентов системы.

Таблица 1. Показатели электретенных характеристик

Показатели Композиции	Начальное значение			Значение на 20-ые сутки		
	V, кВ	E, кВ/м	σ_{ef} , мкКл/м2	Vэ, кВ	E, кВ/м	σ_{ef} , мкКл/м2
АБС	0,372	23,16	0,204	0,164	10,36	0,091
АБС + 2 мас.%ММ	0,965	61,52	0,537	0,558	34,80	0,308
АБС + 4 мас.%ММ	0,610	38,04	0,339	0,271	16,92	0,150

Таким образом, композиции на основе АБС-пластика с монтмориллонитом зарекомендовали себя как электреты с повышенными электретенными характеристиками. Наиболее эффективным, в рамках данной работы, является введение 2 мас.% монтмориллонита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Абдуллин М. И., Глазырин А.Б., Басыров А.А. [и др.]. Металлические наполнители для АБС композиции //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2016. – № 8-1. – С. 34-36.
2. Yao Z., Heng J., Lanceros-Mendez S. [et al.]. Study on the surface properties of colored talc filler (CTF) and mechanical performance of CTF/acrylonitrile-butadiene-styrene composite // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 676. – P. 513-520. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.03.189.
3. Галиханов М. Ф., Дебердеев Р. Я. Полимерные короноэлектреты: Традиционные и новые технологии и области применения // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 4. – С. 45-57.
4. Загруднинова А.К., Дебердеев Р.Я. Активный биоразлагаемый упаковочный материал для рыбы // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 240-242.
5. Minzagirova A. M., Galikhanov M. F., Spiridonova R. R. [et al.]. Effect of montmorillonite on the properties of polyethylene electret // AIP Conference Proceedings. – 2019. – V. 2174. – No1. – P. 020041. – DOI: 0.1063/1.5134192.

АКТИВНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ - КРИТЕРИЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Морозова М.В.^{1,2}, Фролова М.А.², Акулова М.В.¹

¹ Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия;

² Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия
m.morozova@narfu.ru

“SURFACE ACTIVITY - CRITERION FOR EFFICIENCY OF MECHANICAL ACTIVATION OF MINERAL POWDERS OF ROCKS”

В настоящее время наиболее эффективным способом повышения эксплуатационных характеристик бетона является использование порошково-активных наполнителей, вводимых в смесь в большом количестве (например, микрокремнезем и пылевидный кварц) [1]. Установлено, что во время диспергирования объектов до ультра- и наноразмерного состояния происходит высвобождение внутренней энергии и преобразование части кристаллической структуры в аморфную фазу. Увеличение последней способствует возрастанию на несколько порядков активности поверхности (k_s) высокодисперсных систем [2].

Известно, что из-за особенностей формирования горной породы, каждый материал имеет значительные отличия в способности образовывать аморфную фазу при механоактивации сырья. Данный факт отражается в величине коэффициента поверхностной активности, физическая природа которого определяется структурными и текстурными особенностями анализируемых объектов.

Поэтому, установление зависимости между величиной активности поверхности и способности материала образовывать аморфную фазу, позволит упростить подбор оптимального компонента при выборе наполнителя (заполнителя) при изготовлении бетонных изделий.

Величина k_s связана с макроэнергетическими показателями горных пород: удельной массовой энергией атомизации, (E_m , кДж/кг) и свободной поверхностной энергией (E_s , Дж/кг). Для расчета величины активности поверхности используется выражение $k_s = E_s/E_m$ [3–4]. В свою очередь,

свободную поверхностную энергию вычисляют путем умножения поверхностного натяжения (σ_k , Дж/м²) минерального песка на его удельную поверхность ($S_{уд}$, м²/кг). Для экспериментального определения σ_k использовали метод ОВРК (метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле) [4].

В качестве объектов исследований были выбраны: полиминеральный карьерный песок месторождения «Нехтское», Ивановской области; карьерный строительный песок месторождения «Кеницы» Архангельской области и базальт месторождения «Мяндуха» Архангельской области. Перед началом основных экспериментов горные породы промывали и высушивали до постоянной массы при температуре 105 °С.

Для расчета величины активности поверхности пробы песков и базальта измельчали до высокодисперсного состояния методом сухого диспергирования сырья в планетарной шаровой мельнице «Retsch PM100». Удельную поверхность высокодисперсных систем горных пород определяли методом сорбции газа, по теории БЭТ, на анализаторе «Autosorb-iQ-MP». Определение краевого угла смачивания проводили на установке «Easy Drop». Степень кристалличности рассчитывали исходя из рентгеновской дифрактограммы высокодисперсных образцов с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (ЦКП «Арктика» САФУ).

В процессе измельчения получены несколько фракций высокодисперсных горных пород, которые были охарактеризованы по величине удельной поверхности. Изменение степени кристалличности и процентного содержания аморфной фазы в высокодисперсных образцах после механического диспергирования, а также значения показателей, используемых нами для вычисления активности поверхности представлены в таблице 1.

Разница в величинах удельной поверхности анализируемых образцов при практически равных значениях дисперсности, объясняется отличием плотностей материалов, строением кристаллической решетки и неоднородностью поверхности. Кроме того, у исследуемых песков имеется значительное отличие в способности материалов образовывать аморфную фазу при механоактивации сырья. Данный факт отражается в величине коэффициента активности поверхности (рисунок 1), физическая природа которого определяется структурными и текстурными особенностями анализируемых объектов. Высокая степень кристалличности базальта (от 96 до 99 %) объясняется более низкой его размолоспособностью. Функциональная взаимосвязь между активностью поверхности образцов и процентным содержанием аморфной фазы (C) выражается линейным уравнением ($R^2=0,99$):

$$k_s = 0,27 \cdot C - 0,52 \quad (1)$$

Таблица 1. Энергетические параметры осадочных горных пород

Определяемый параметр	Горные породы, месторождений					
	«Кеницы»		«Нехтское»		«Мяндуха»	
Время помола, мин	5	30	5	30	5	30
Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /кг	7819	28603	7783	31543	967	1886
Степень кристалличности	95,4	74,2	94,9	72,6	99,1	96,3
Содержание аморфной фазы, C , %	4,6	25,8	5,1	27,4	0,9	3,7
Поверхностное натяжение σ_k , мН/м	66,43	68,00	65,22	67,51	67,03	67,55
Удельно массовая энергия, $E_m \cdot 10^3$, кДж/кг	30,41		30,67		26,57	
Свободная поверхностная энергия E_s , Дж/кг	52,64	192,57	51,75	209,73	6,46	12,61
Активность поверхности $k_s \cdot 10^6$	1,73	6,33	1,69	6,84	0,24	0,47

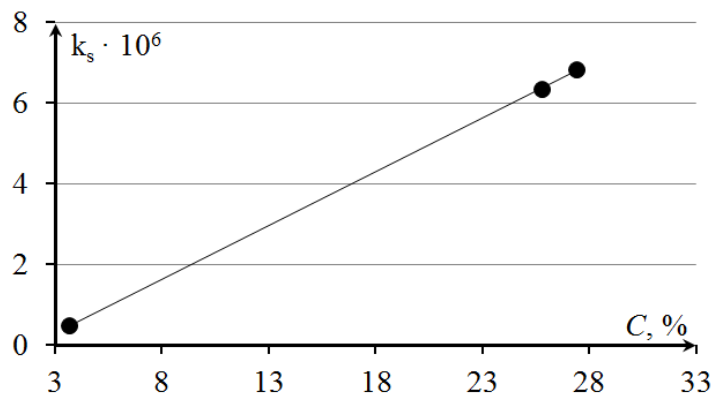


Рисунок 1. Функциональная зависимость вида $k_s = f(C)$ для времени помола 30 минут

Известно, что реакционная способность порошков, подвергнутых предварительной механоактивации, определяется количественным содержанием аморфной фазы, образованной за счет разрушения кристаллической решетки материала. Функциональная зависимость, представленная на рисунке 1 иллюстрирует физический смысл коэффициента k_s , который связан с характеристикой структуры порошковых систем, образованных при их механическом разрушении.

Заключение. Установлено, что величина активности поверхности исследуемых образцов горных пород различного генезиса (магматическая – базальт месторождения «Мяндуха» и осадочные – полиминеральные пески месторождений «Кеницы» и «Нехтское») количественно характеризует содержание аморфной фазы в высокодисперсных минеральных порошках, полученным механоактивацией сырьевого материала. Данный факт позволяет утверждать, что показатель активности поверхности может использоваться в качестве критерия эффективности процесса активации минерального сырья.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-60062.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Белякова Е.А., Москвин Р.Н., Карташов А.А., Юрова В.С. Современные бетоны с использованием реакционно- и реологически-активных порошков из горных пород // Региональная архитектура и строительство. – 2020. – Т. 45. – № 4. – С. 64-72.
2. Морозова М.В., Акулова М.В., Фролова М.А., Щепочкина Ю.А. Определение энергетических параметров песков на примере месторождений Архангельской области // Материаловедение. – 2020. – №9. – С. 45-48
3. Вешнякова Л.А., Айзенштадт А.М., Фролова М. А. Оценка поверхностной активности высокодисперсного сырья для композиционных строительных материалов // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 2. – С. 68-72.
4. Данилов В.Е., Королев Е.В., Айзенштадт А.М., Строкова В.В. Особенности расчета свободной энергии поверхности на основе модели межфазного взаимодействия Оунса–Вендта–Рабеля–Кьельбле // Строительные материалы. – 2019. – № 11. – С. 66–72.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА NaY

Непомнющая В.А.¹, Шичалин О.О.¹, Белов А.А.¹, Папынов Е.К.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

nepomniushchaia.va@students.dvfu.ru

“HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ZEOLITE NaY”

^{137}Cs используется в качестве источника ионизирующего излучения в радиационных технологиях медицины, сельского хозяйства, генерирования энергии в удаленных местах, анализа объекта и т.д. [1]. Одним из дополнительных барьеров безопасности для таких устройств может выступать твердотельная матрица, которая в случае аварийных ситуаций обеспечит предотвращение экологического загрязнения. Материалы на основе алюмосиликатов могут выступать в этой роли, и в качестве их сырьевой базы выгодно использовать доступные и дешевые цеолиты [2]. В связи с этим становится актуальным изучение возможности получения искусственного цеолита типа NaY и его сорбционных свойств по отношению к Cs.

В ходе работы были подобраны подходящие условия получения цеолита NaY путем гидротермальной обработки (от 110°C до 150°C, 6ч), при определении сорбционной емкости по цезию было получено, что наибольшая адсорбция (26,1%) характерна для образцов после температур 110 °C и 130 °C, что связано с меньшей скоростью роста кристаллов и, как результат, большей удельной площадью.

Для синтеза алюмосиликатных матриц был выбран наиболее перспективный образец, который образовывался при 110°C, его удельная поверхность составила 409 м²/г. Консолидация порошков по технологии ИПС при температурах 700-900°C позволяет получать образцы плотной керамики различных характеристик, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полученных матриц

Образец	Тспек., °С	ρ , г/см ³	R, г/см ² ·сутки	$\sigma_{сж}$, МПа	HV
NaY (Cs ⁺)-700	700	2,230	$3,5 \cdot 10^{-5}$	53,4	90
NaY (Cs ⁺)-800	800	2,627	$1,1 \cdot 10^{-5}$	89,7	104
NaY (Cs ⁺)-900	900	2,721	$2,3 \cdot 10^{-8}$	132,9	619

Согласно результатам РФА (рисунок 1), при 900°С происходит образование фаз алюмосиликата цезия и нефелина, формирование данных структур приводит к улучшению физико-механических характеристик матрицы. Кроме того, была получена наибольшая плотность для этого образца, что согласуется с dilatометрическими зависимостями, представленными на рисунке 2. Исходя из результатов анализа динамики уплотнения порошка, установлено, что активация процессов твердофазного спекания частиц происходит на 2 минуте синтеза при достижении 600°С. Незначительное уплотнение до 600°С реализуется за счет механического воздействия – прессования.

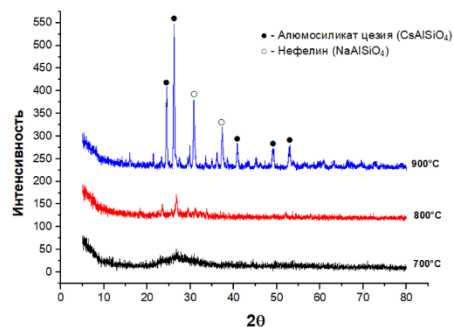


Рисунок 1. Рентгенограммы матриц на основе цеолита при разных температурах синтеза

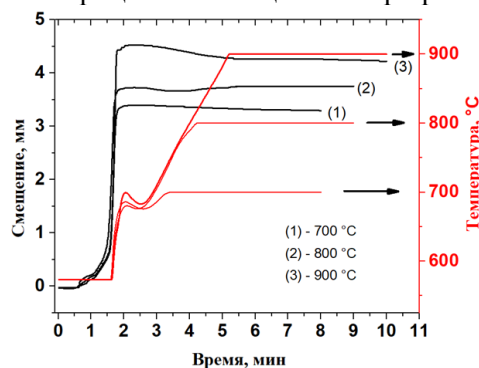


Рисунок 2. Величина усадки порошков искусственных цеолитов при различных температурах ИПС

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Handling, Conditioning and Storage of Spent Sealed Radioactive Sources // IAEA. – Austria, 2000. – 68 p.
2. Omerasevic M., Lukic M., Savic-Bisecic M. [et al.]. Permanent disposal of Cs ions in the form of dense pollucite ceramics having low thermal expansion coefficient // Nuclear Engineering and Technology. – 2019. – № 1. – P. 115-122.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ОСАЖДЕНИЕМ В ПЛАЗМЕ МЕТАНА И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКАМИ

Прокопьев А.Р.¹, Неустроев Е.П.¹, Винокуров П.В.¹

¹ СВФУ, Якутск, Россия

neustr@mail.ru

“COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF CARBON FILMS FORMED IN METHANE PLASMA AND FOLLOWING THERMAL AND LASER TREATMENTS”

Возможность управления концентрациями долей sp-гибридизированного углерода способствует

получению материалов, представляющих интерес для различных практических приложений. К примеру, в работах [1, 2] показано, что количество отношение sp^3 - и sp^2 -гибридизированных фаз связанного углерода напрямую влияет на электрофизические и оптические свойства. Морфологическая особенность таких материалов обеспечивает высокую электропроводность материала, за счет наличия нанографеновых доменов в структуре, и высокую устойчивость к механическим воздействиям, благодаря присутствию алмазоподобного углерода [1].

В работе исследованы тонкие (до 300 нм) углеродные пленки, сформированные на изолирующих и кремниевых подложках методом осаждения атомов углерода в низкотемпературной плазме метана и последующей термообработки или лазерного облучения. Для облучения был использован диодный лазер оптической мощностью 5500 мВт и длиной волны излучения 445 нм. Термообработки были проведены в диапазоне от 650 до 800°C в атмосфере аргона. Методы атомно-силовой, сканирующей электронной микроскопии, рамановской и оптической спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии использовались для определения структурных особенностей полученных образцов. Также были исследованы температурные зависимости вольт-амперных характеристик. Из результатов измерений следует, что сформированные пленки представляют собой наноструктурированные углеродные структуры, содержащие как алмазоподобные, графитовые и аморфные фазы с различной электропроводностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Hirono S., Umemura S., Tomita M., Kaneko R. Superhard conductive carbon nanocrystallite films // Applied Physics Letters. – 2002. - V. 80. – No425. – DOI: 10.1063/1.1435402.
2. Yamamoto S., Kawana A., Ichimura H., Masuda C. Relationship between tribological properties and sp^3/sp^2 structure of nitrogenated diamond-like carbon deposited by plasma CVD // Surface and Coatings Technology. – 2012. – V. 210. – No1. – P. 1-9. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.005>.
3. Neustroev E. P., Prokopyev A.R., Semenov S.O. [et al.]. Research of Properties of a Carbon Film Formed in Methane Plasma and the Following Annealing // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V. 1079. – No042086. – DOI: 10.1088/1757-899X/1079/4/042086.

ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ АРКТИКИ

Охлопкова А. А.¹, Стручкова Т.С.¹, Лазарева Н.Н.¹

¹*СВФУ, Якутск, Россия*

okhlopkova@yandex.ru

“POLYMER NANOCOMPOSITES FOR THE ARCTIC”

В Стратегии развития Арктической зоны России и национальной безопасности до 2035 года основными направлениями являются: создание новых и модернизация существующих производств; развитие наукоемких и высокотехнологичных производств. Они предусматривают развитие транспортной, энергетической инфраструктуры, промышленных кластеров, которое во многом зависит от бесперебойной работы техники и технологического оборудования. Наиболее подверженными и зависимыми деталями от климатических условий и рабочей среды являются уплотнительные детали и узлы трения, которые определяют работоспособность и долговечность техники. Повышение надежности и долговечности гидравлических, питательных узлов и узлов трения техники и оборудования, эксплуатируемых в регионах Арктики и Субарктики, представляет собой одну из острых проблем вследствие недостаточной приспособленности промышленных конструкционных материалов к условиям эксплуатации. В связи с этим применение полимерных наноконкомпозитов позволяет решить проблему повышения работоспособности деталей (подшипников, втулок, муфт, уплотнительных элементов и т. д.) технических систем и технологического оборудования горнодобывающей промышленности и транспортных средств.

Целью работы является создание полимерных наноконкомпозитов (ПНК) для эксплуатации в Арктике.

Материалы и методы исследования. Полимерными матрицами являются политетрафторэтилен (ПТФЭ) марки ПН 90 (производитель – АО «ГалоПолимер», Россия) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки GUR 4022 (производитель – «Celanese», Германия). В качестве наполнителей использовали природные слоистые силикаты, углеродные (УВ) волокна, а также наноразмерные неорганические оксиды, нитриды, бориды металлов.

При создании наноконкомпозитов использовали следующие технологии: 1) совместная механоактивация слоистого силиката и ПАВ перед смешением с полимерной матрицей [1, 2], либо

механическая активация только наполнителей в планетарной мельнице «Активатор 2S» (Россия) [1, 3]; 2) комплексное наполнение термопластов волокнистыми и дисперсными наполнителями в сочетании с наноразмерными соединениями [4, 5]; 3) технология совмещения наночастиц оксидов металлов и СВМПЭ под воздействием ультразвука в жидкой среде [6]; 4) технология бромирования СВМПЭ и создания композитов на их основе [7].

Проведены исследования деформационно-прочностных (ГОСТ 11262-80, ГОСТ 11262, ГОСТ 9550) на разрывной машине ShimadzuAGS-J (Япония), триботехнических характеристик по схеме трения "палец-диск" на трибометре UMT-3 фирмы CETR (США).

Структуру разработанных нанокомпозитов исследовали методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, термо-механического анализа.

Результаты и их обсуждение. Использование технологии совместной механоактивации каолинита и цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) привело к снижению скорости массового изнашивания ПНК в 5 раз, снижению коэффициента трения и повышению сопротивления абразивному изнашиванию по сравнению с аналогичным полимерным композитом без ПАВ [1, 2].

Установлены оптимальные режимы механоактивации слоистых силикатов, способствующие повышению реакционной активности частиц наполнителя. Износостойкость разработанных композитов на основе ПТФЭ, наполненного 7 мас. % бентонита увеличивается в 1040 раз при сохранении деформационно-прочностных свойств на уровне исходного ПТФЭ [3].

Исследованы деформационно-прочностные свойства композитов с наночастицами неорганических оксидов в количестве от 0,1 – 2 мас. % под действием УЗ (рисунок 1). Зарегистрировано увеличение деформационно-прочностных характеристик ПКМ в случае наполнения SiO_2 и ZrO_2 [6].

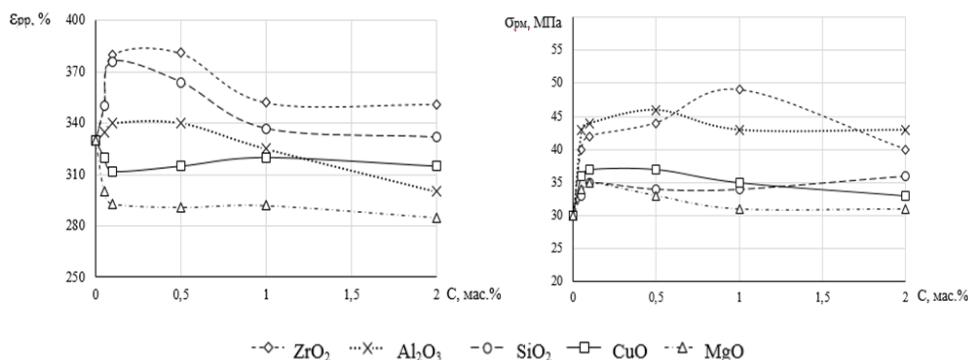


Рисунок 1. Зависимость ϵ_{pp} и σ_{pm} ПКМ на основе СВМПЭ от содержания нанонаполнителей

Исследование поверхностей трения ПНК на основе ПТФЭ, содержащих слоистые силикаты в сочетании с наноразмерной шпинелью магния (рисунок 2), показало формирование вторичной структуры из продуктов физико-химического взаимодействия компонентов композита в процессе изнашивания [5]. Видно, что поверхность ПНК более сглаженная, ориентированная по направлению скольжения, что свидетельствует о структуре, наиболее адаптированной к условиям трения.

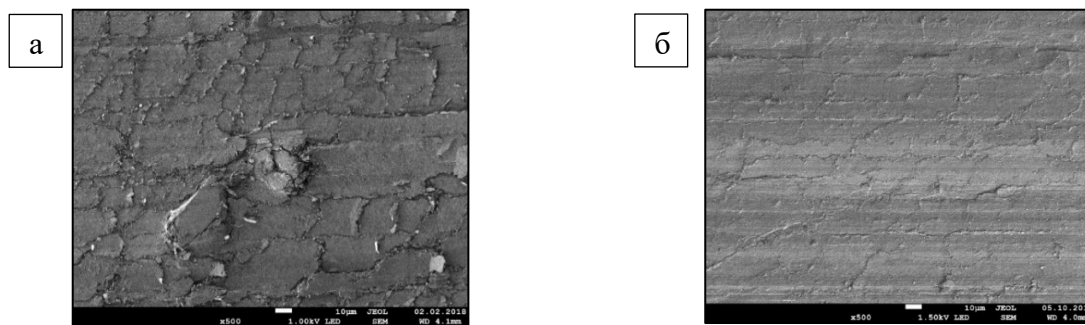


Рисунок 2. Микрофотографии поверхностей трения ПНК: а) ПТФЭ + 2мас. % серпентинит; б) ПТФЭ + 1,8 мас. % серпентинит + 0,2мас. % шпинель магния

Работа выполнена при финансовой поддержке МНИВО РФ НИР № FSRG-2020-0017.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Kirillina Iu.V., Nikiforov L.A., Okhlopko A.A. [et al.]. Nanocomposites Based on Polytetrafluoroethylene and Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene: A Brief Review // Bulletin of Korean Chemical Society. – 2014. – V. 35. – No12. – P. 3411-3420.
2. Nikiforov L.A., Okhlopko T.A., Kapitonova Iu.V. [et al.]. Surfactant Effects on Structure and Mechanical Properties of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene/Layered Silicate Composites // Molecules. – 2017. – No22. – P. 2149-2158.
3. Sleptsova S.A., Lazareva N.N., Fedoseeva V.I. [et al.]. The Influence of Metal Cations of Mechanoactivated Bentonite on Tribochemical Processes in PTFE // Journal of Friction and Wear. – 2018. – V. 39. – No6. – P. 469-475.
4. Okhlopko A.A., Vasilev A.P., Struchkova T.S. [et al.]. Study of the Influence of Carbon Fiber and Bentonite on the Tribological Properties of PTFE // Journal of Friction and Wear. – 2020. – V. 41. – No6. – P. 571-577.
5. Тарасова П.Н., Слепцова С.А., Лаукканен С. Уплотнительные материалы на основе политетрафторэтилена для авиационной техники // Авиационные материалы. – 2022. – Т. 66. – № 1. – С. 51-64.
6. Охлопкова Т.А., Борисова Р.В., Никифоров Л.А. [и др.]. Технология жидкофазного совмещения сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наночастицами неорганических соединений под действием ультразвуковых колебаний // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – № 9. – С. 1179-1186.
7. Borisova R.V., Spiridonov A.M., Okhlopko T.A. [et al.]. Bromination of UHMWPE Surface as a Method of Changing Adhesion to Nanoparticles // Materials Today Communications. – 2018. – V. 14. – P. 65-71.

СЛОИСТЫЕ ПЭЭК-УВ КОМПОЗИТЫ. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ УЗ-СВАРКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОСЕТЕВОГО МЕТОДА

**Панин С.В.^{1,2}, Степанов Д.Ю.¹, Бяков А.В.¹, Алексенко В.О.¹,
Бочкарева С.А.¹, Буслович Д.Г.¹, Тянь Дэфан², Панов И.Л.¹**

¹ИФПМ СО РАН, Томск, Россия; ²НИ ТПУ, Томск, Россия

svp@ispms.ru

“LAYERED PEEK-CF COMPOSITES. OPTIMIZATION OF US-WELDING MODES USING THE ARTIFICIAL NEURAL NETWORK”

Приложение ультразвуковых (УЗ) колебаний является одним из наиболее распространенных способов сварки термопластов. Высоочастотные низкоамплитудные механические колебания используются для реализации трения нагрева контактирующих поверхностей, что приводит к их локальному (в области контакта) подплавлению и последующему формированию неразъемного соединения. Ультразвуковая сварка позволяет соединять как аморфные, так и полукристаллические термопластичные полимерные материалы без дополнительного внешнего нагрева [1-4].

Преимуществом данного метода также являются относительно высокая скорость процесса формирования соединения, поскольку процессы сварки успевают протекать за несколько тысяч колебательных циклов (за времена от долей до нескольких секунд), а также лёгкость автоматизации при серийном производстве. Рабочие частоты промышленных технологических ультразвуковых установок варьируются от 10 до 75 кГц; однако полоса 20±4 кГц является наиболее распространённым диапазоном рабочих частот при амплитуде колебательного смещения рабочих поверхностей оснастки в интервале от 0,1 до 100 мкм.

В последнее время в научно-технической литературе активно обсуждаются аспекты формирования слоистых композитов на основе термопластов с использованием оборудования для УЗ-сварки. Актуальность данного подхода обусловлена возможностью формирования протяженных изделий путем последовательного УЗ-ассистированного воздействия на соединяемые слои (детали). При этом показано, что эффективным подходом к УЗ-консолидации слоев термопластов является применение промежуточных (расходуемых) пленок (Energy Director - ED). В процессе УЗ-воздействия происходит их плавление и формируется плотный слой, соединяющий стыкуемые пластины, как правило, одноименных материалов. Для изготовления ED помимо пленок из тех же материалов, что и соединяемые пластины, используются более легкоплавкие материалы. Также варьируют их толщину, пористость, дополнительно вводят армирующие частицы и волокна и др. Одним из наиболее результативных исследователей в данной области является Irene Fernandez

Villegas из Университета Delft [5].

Аспект введения промежуточных (расходуемых) пленок (Energy Director) для формирования межфазной связи между свариваемыми материалами активно исследуется в литературе [6]. Поскольку основой формирования неразъемного соединения является фрикционный нагрев поверхностей соединяемых слоев, размещение там более быстро расплавляемого материала позволит сохранить в исходном состоянии основной материал, в то время как Energy Director фактически реализует процесс пайки. В случае длительного нагрева соединяемых слоев переходный слой между ними может обретать крайне неоднородную толщину, деградировать, неоднородно проникать в свариваемые поверхности и пр.

Однако помимо соединения пластин одноименных термопластов, применение УЗ-колебаний может быть способом формирования слоистых композитов, содержащих слои армирующих тканей. В настоящее время подобные слоистые композиты на основе термопластических связующих изготавливают преимущественно горячим прессованием последовательно уложенных слоев полимера (в том числе пленок) и ткани [7]. Однако использование препрега (армирующей ткани в связующем) может позволить формировать слоистые композиты и с помощью УЗ-технологий. Данный вопрос в настоящее время достаточно мало изучен в научно-технической литературе.

Целью работы является исследование возможности получения высокопрочных неразъемных соединений слоев термопластических материалов (в данном случае высокопрочного полиэфирэфиркетона – ПЭЭК) и ткани из углеродных волокон с использованием станка для ультразвуковой сварки полимеров. Оптимизацию режимов УЗ-сварки проводили с помощью метода поверхностей отклика, метода Тагучи, а также искусственной нейронной сети.

Показано, что разрушение соединений внахлест слоистых композитов при испытаниях на растяжение по основному материалу связано не только с высокой прочностью на сдвиг, но и двойным макроизгибом образцов, имевшем место при одноосном растяжении вследствие повышенной жесткости центральной части образца, имевшей удвоенную толщину.

Разрушение углеродных волокон вследствие расплавления препрега является негативным фактором, однако в условиях УЗ-консолидации соединений внахлест может обуславливать дополнительное армирование материала в зоне линии сплавления, повышая прочность при растяжении.

Формирование пористости на границе сплавления должно быть связано с плавлением не только адгезионных пленок ED, но и препрега, а также соединяемых пластин ПЭЭК. Расплавление препрега неизбежно приводит к разрушению армирующих волокон.

Согласно данным оптимизации по методу Тагучи лучшие свойства обеспечивает режим с параметрами $P_{\text{приж}}=3$ атм, $\tau_{\text{уз}}=1200$ мсек., чему соответствует максимальный предел прочности и величина удлинения до разрушения. Однако при этом происходит плавление препрега и разрушение волокон. С учетом структурных данных рациональным является режим с параметрами $P_{\text{приж}}=3$ атм, $\tau_{\text{уз}}=800$ мсек. При этом обеспечиваются высокие значения $f_b=94$ МПа и $\Sigma=8,5$ %, происходило плавление ED, соединение внахлест разрушалось по основному материалу, а препрег сохранял целостность.

В качестве одного из ключевых параметров для контроля процесса УЗ-консолидации слоистого композиты предлагается использовать изменение толщины шва. Как только его толщина уменьшится на величину порядка 350–400 мкм (на 100–150 мкм меньше суммарной толщины обоих адгезионных пленок ED) УЗ-воздействие следует прекращать.

Предложена конфигурация искусственной нейронной сети и проведено ее обучение. Это позволило определить оптимальный режим УЗ-сварки, не выявляемый методами поверхности отклика, а также методом Тагучи.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00741, <https://rscf.ru/project/21-19-00741/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Power Ultrasonics: Applications of High-Intensity Ultrasound / Ed. by Gallego-Juarez J.A., Graff K.F. – Woodhead Publishing, 2015. – P. 295-312. – ISBN: 978-1-78242-028-6.
2. Sackmann J., Burlage K., Gerhardy C. [et al.]. Review on ultrasonic fabrication of polymer micro devices // Ultrasonics. – 2015. – V. 56. – P. 89-200.
3. Sanchez-Sanchez X., Hernández-Avila M., Elizalde L.E. [et al.]. Micro injection molding processing of UHMWPE using ultrasonic vibration energy // Materials & Design. – 2017. – V. 132. – P. 1-12.

4. Suna Y., Liu X., Yang X. A novel ultrasonic precise bonding with non-constant amplitude control for thermalplastic polymer MEMS // Ultrasonics. – 2018. – V. 84. – P. 404-410.
5. Villegas I.F., Grande B.V., Bersee H.E.N., Benedictus R. A comparative evaluation between flat and traditional energy directors for ultrasonic welding of thermoplastic composites // Composite Interfaces. 16th European Conference on Composite Materials (ECCM16). – 2015. – V. 22. – No8. – P. 717-729. – DOI: 10.1080/09276440.2015.1053753.
6. Qiu J., Zhang G, Sakai E. [et al.]. Thermal Welding by the Third Phase Between Polymers: A Review for Ultrasonic Weld Technology Developments // Polymers. – 2020. – V. 12 (4). – No759. –DOI: 10.3390/polym12040759.
7. Kosmachev P.V., Alexenko V.O., Bochkareva S.A., Panin S.V. Deformation Behavior and Fracture Patterns of Laminated PEEK- and PI-Based Composites with Various Carbon-Fiber Reinforcement // Polymers. – 2021. – V. 13. – No2268. – DOI: 10.3390/polym13142268.
8. Tsiangou E., Teixeira de Freitas S., Villegas I. F., Benedictus R. Investigation on energy director-less ultrasonic welding of polyetherimide (PEI)- to epoxy-based composites // Composites Part B: Engineering. – 2019. – V. 173. – No107014. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107014>.

**НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ БАЗА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОПЫТ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В
УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО РЕЗКО КОНТИНЕНТАЛЬНОГО КЛИМАТА**

Петрова Н.Н., Портнягина В.В., Мухин В.В.

СВФУ им.М.К. Аммосова, Якутск, Россия

pnn2002@mail.ru

«REGULATORY AND TECHNICAL BASIS FOR DETERMINING THE LOW-TEMPERATURE
CHARACTERISTICS OF RUBBERS AND THE EXPERIENCE OF THEIR OPERATION IN
CONDITIONS OF A COLD, SHARPLY CONTINENTAL CLIMATE»

Россия является одной из самых северных стран мира, 2/3 территории которой лежит в зоне холодного климата. Труднодоступность северных регионов, суровые климатические условия «компенсируются» исключительно богатой природно-сырьевой базой. Успешное освоение этих территорий во многом определяет социально-экономическое развитие страны в целом, что неоднократно подчеркивалось в основополагающих государственных документах («Стратегия развития арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2035 года» и др). Эффективное экономическое развитие северных территорий, Арктики и континентального шельфа ориентировано, прежде всего, на интенсификацию добычи полезных ископаемых, что подразумевает крупномасштабное использование различного технологического оборудования, горнодобывающей и карьерной техники, транспорта, платформ для шельфовой добычи полезных ископаемых. С каждым годом значимость северных и Арктических территорий для страны возрастает, что связано с необходимостью обеспечения военной и экономической безопасности, развития транспортной инфраструктуры и решения экологических проблем. Эти факторы определяют актуальность разработки техники и материалов, обладающих высокой надежностью и долговечностью эксплуатации в экстремальных северных климатических условиях.

Материалы для техники, работающей в условиях холодного климата, должны сохранять свои свойства в заданных пределах в интервале температур от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$ (температура поверхности облучаемого тела) при наличии ультрафиолета и озона, резких перепадов температур (до 30°C) с частыми переходами ее через 0°C , при наличии инея и обледенения. Исследования надежности горной и транспортной техники, проводимые в Республике Саха (Якутия), как территории с ярко выраженным холодным резко континентальным климатом, наиболее суровым из всех возможных, показывают, что до 30% отказов и простоев машин и механизмов для проведения ремонтных работ обусловлены неисправностями уплотнительных устройств. Проведенный статистический анализ надежности уплотнений горных машин и транспортной техники позволяет сделать вывод о существовании корреляционной зависимости между распределением потока отказов и температурой окружающей среды, доказывающий, что основной причиной выхода из строя уплотнений является недостаточная морозостойкость уплотнительных эластомерных материалов.

Эластомеры (резины) - наиболее распространенный из всех классов полимеров материал, который используется в целях герметизации уплотнительных соединений, предотвращения утечек рабочей среды при изготовлении манжет, сальников, прокладок, колец, диафрагм, мембран, которыми в большом количестве комплектуются любые механизмы. Эластомерные материалы обеспечивают

наиболее высокую степень герметизации уплотнительного соединения, экономичность и эффективность вследствие уникального сочетания упругих и релаксационных свойств, однако в реальных условиях эксплуатации преимущества эластомеров и резино-технических изделий (РТИ) на их основе проявляются в полной мере только при правильном подборе рецептур материалов уплотнений. Многопараметричность требований к эластомерным уплотнительным материалам (диапазон давлений, статические и динамические нагрузки, разнообразие рабочих сред и т.д.) в сочетании с необходимостью обеспечения высокоэластичности и восстанавливаемости в условиях холодного климата (воздействие экстремально низких отрицательных температур, циклического изменения температуры, ультрафиолета и т.д.) значительно усложняют разработку подобных материалов как в плане рецептуростроения и выбора технологии, так и в плане поиска рациональных методов расчета нагрузочных параметров и прогнозирования работоспособности РТИ.

Резиновые детали уплотнительного назначения, подвержены воздействию практически всех негативных климатических факторов. При понижении температуры заметно снижается эластичность уплотнительных материалов, при достижении определённых значений температуры эластомеры переходят в стеклообразное состояние, температурные перепады приводят к примерзанию уплотнений к герметизируемым деталям, солнечная радиация интенсифицирует процессы старения и т.д. Соответственно происходит следующее: снижение герметичности уплотнения, уменьшение прочности, разрушение (отрыв) уплотнительных кромок герметизаторов в момент страгивания, разрушение уплотнителя, деструкция эластомера и снижение механических свойств

Применяемые в современном отечественном машиностроении эластомерные уплотнительные материалы не обладают достаточной морозо- и износостойкостью, что, в значительной мере, обуславливает ограниченный ресурс уплотнений и приводит к значительным потерям. Подобная ситуация связана с недостаточной проработанностью методологии создания, прогнозирования и изучения работоспособности эластомерных уплотнений, устаревшей нормативно-технической базой, когда эластомерные материалы, высокие технические показатели, которых подтверждены в лабораторных условиях, выходят из строя из-за сложного сочетания климатических и нагрузочных параметров в реальных условиях.

Морозостойкость эластомеров определяется протеканием двух процессов – стеклования и кристаллизации, которые развиваются во времени в зависимости от внешних условий эксплуатации и предыстории образцов. Процессы кристаллизации необходимо учитывать, в первую очередь, для каучуков с регулярной химической структурой, в то время как для аморфных некристаллизующихся эластомеров можно ограничиться рассмотрением процессов стеклования и исследованием релаксационных и физико-механических свойств материалов в области перехода из застеклованного в высокоэластическое состояние, как наиболее вероятной области разрушения РТИ при отрицательных температурах. Для определения низкотемпературных параметров резин существует ряд российских стандартов: ГОСТ 7912-74 «Резина. Метод определения температурного предела хрупкости», ГОСТ 408-78 «Резина. Методы определения морозостойкости при растяжении», ГОСТ 13808-79 «Резина. Метод определения морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия», ГОСТ 13270-85 «Метод определения способности к кристаллизации при сжатии», ГОСТ Р ИСО 815-2-2017 «Резина и термоэластопласты. Определение остаточной деформации при сжатии. Часть 2. Испытание при низких температурах», ГОСТ Р ИСО 18766-2017 «Резины и термоэластопласты. Испытания при низкой температуре. Общие требования». Следует отметить, что действие советских стандартов ограничено до 2025г., затем они будут отменены. Работа по разработке новых стандартов для определения параметров морозостойкости ведется медленно. Так, в ГОСТ Р ИСО 18766-2017 нет описания методик, есть только упоминание основных низкотемпературных характеристик, что, по существу, является ссылкой на зарубежные стандарты: ISO 812 «Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of low-temperature brittleness», ISO 815-2 «Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of compression set - Part 2: At low temperatures», ISO 1432 «Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of low-temperature stiffening (Gehman test)», ISO 2921 «Rubber, vulcanized - Determination of low-temperature retraction (TR test)», ISO 3387 «Rubber - Determination of crystallization effects by hardness measurements». ГОСТ Р ИСО 815-2-2017 является переводом ISO 815-2 и, по сути, соотносится с ГОСТ 13808-79. Кажется несколько странным, что в РФ, для которой вопросы морозостойкости наиболее актуальны, довольствуются переводом зарубежных стандартов, а свои методики практически не обновляются.

Существующие в настоящее время методы определения морозостойкости носят качественный характер и служат лишь показателем уровня морозостойкости данного эластомерного материала. Отсюда и большое число методов оценки морозостойкости. Эти методы существенно различаются по характеру, степени и скорости деформации испытуемых образцов, в результате чего данные о

морозостойкости, полученные разными методами для одного и того же материала, иногда трудно сопоставимы. Как справедливо отмечается в ГОСТ Р ИСО 18766-2017: «Ни одно из стандартных испытаний при низкой температуре не дает абсолютных значений, т.к. результаты зависят от конкретных условий испытаний. Разные условия испытаний могут приводить к разным результатам. Следовательно, результаты можно использовать в качестве руководства по рабочим характеристикам при низкой температуре, но они не могут быть точно эквивалентными рабочим характеристикам конкретного изделия». Это особенно справедливо при анализе работоспособности эластомерных материалов и изделий при их эксплуатации в экстремальных условиях Республики Саха (Якутия), при комплексном воздействии климатических и эксплуатационных факторов. В данном докладе авторы приводят методологию и результаты многолетних натуральных испытаний резин уплотнительного назначения в углеводородных средах, что является еще одним шагом к оценке реальной работоспособности эластомерных деталей и подтверждению возможности применения материалов в составе машин и механизмов, эксплуатирующихся в северных и Арктических регионах.

ДЕФОРМАЦИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА И АЗОТНЫХ ТЕМПЕРАТУР

Плужникова Т.Н., Федоров В.А., Федотов Д.Ю., Яковлев А.В.

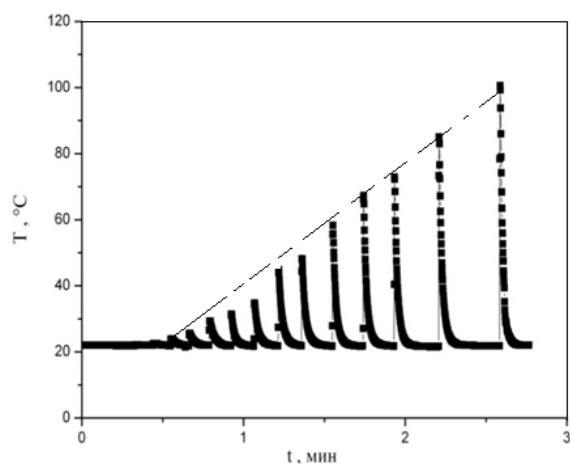
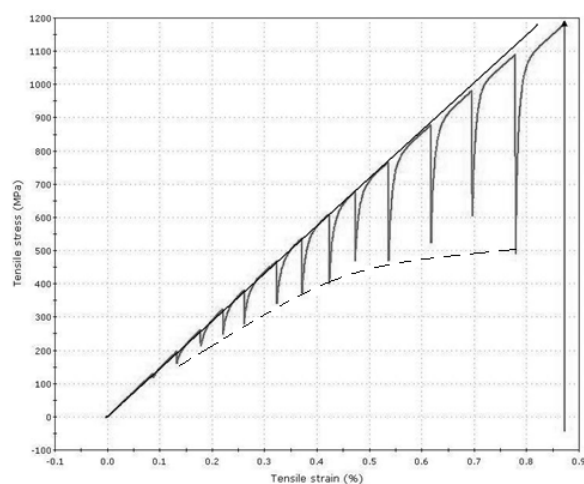
*ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», Тамбов, Россия
plushnik@mail.ru*

«DEFORMATION OF AN AMORPHOUS COBALT-BASED ALLOY AND AN IRON-BASED NANOCRYSTALLINE ALLOY UNDER THE INFLUENCE OF PULSED ELECTRIC CURRENT AND NITROGEN TEMPERATURES»

Изделия из аморфных металлических сплавов при эксплуатации могут подвергаться действию электромагнитных полей, агрессивных сред, низких температур. Изучение закономерностей изменения их свойств в таких условиях, является актуальной задачей физики неупорядоченных сред.

Цель работы: исследовать процессы деформации аморфных металлических сплавов в условиях импульсного электрического тока при температуре жидкого азота.

Материалами для исследования служили аморфный сплав на основе кобальта ($\text{Co}_{78,65}\text{Fe}_{4,03}\text{Ni}_{4,73}\text{Si}_{7,22}\text{Mn}_{1,88}\text{B}_2\text{Cr}_{1,49}$) и нанокристаллический сплав на основе железа ($\text{Fe}_{80}\text{Si}_{8,25}\text{Nb}_{10,09}\text{Cu}_{1,44}$), полученные методом спиннингования. Геометрические размеры образцов $40 \times 3,5 \times 0,2$ мм. Первоначально эксперименты по одноосному растяжению образцов при комнатной температуре проводили на электромеханической машине для статических испытаний Instron-5565 со скоростью движения траверсы $0,1$ мм/мин. Во время деформации образца путем разрядки конденсатора подавали импульсы тока. Плотность тока (j), протекающего через образцы варьировали от $1 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^9$ А/м². Использовали импульсы с длительностью $\tau \sim 2$ мс [1]. Пропускание электрического тока высокой плотности вызывает сброс механического напряжения на диаграммах нагружения, связанный не только с нагревом образцов, но и с обратимой на начальной стадии структурной релаксацией (рисунок 1а). Наблюдается нелинейная зависимость величины сброса напряжения (рисунок 1а, пунктирная линия) при практически линейном повышении температуры нагрева образца (пунктирная линия на рисунок 1б).



а)

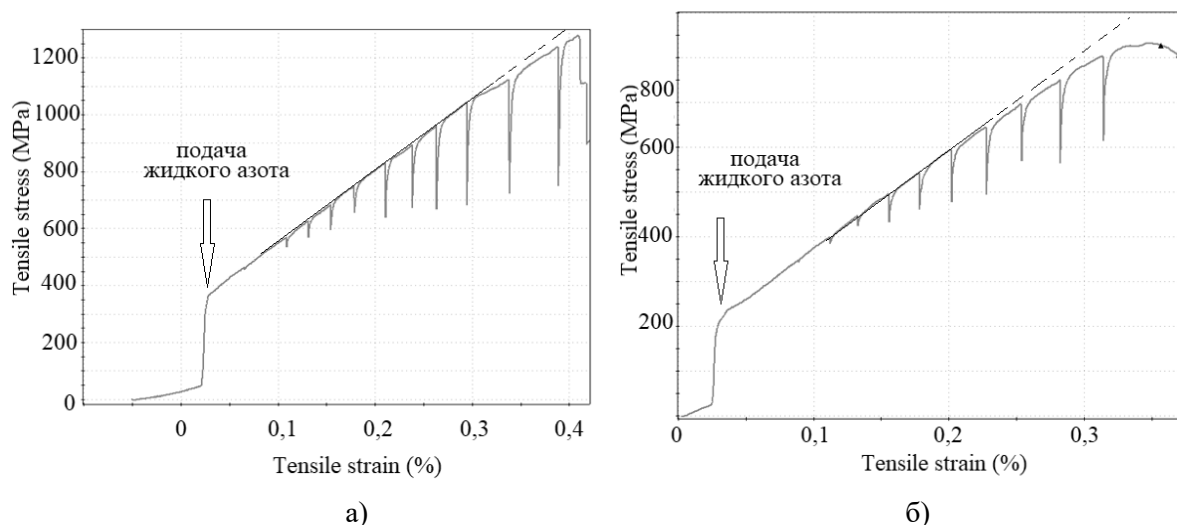
б)

Рисунок 1. а) Диаграмма нагружения σ – ε аморфного сплава на основе кобальта при одновременном воздействии возрастающим по плотности импульсным током и соответствующая ей зависимость величины нагрева образца (б).

Далее исследовано поведение сплавов при деформации с одновременным пропусканием импульсного электрического тока в условиях температуры жидкого азота.

Понижение температуры образца до температуры жидкого азота ($T=77,4$ К) в ходе деформации приводит к резкому возрастанию механического напряжения (рисунок 2 а,б). Для аморфного сплава это увеличение составляет ≈ 300 МПа, для нанокристаллического – 200 МПа.

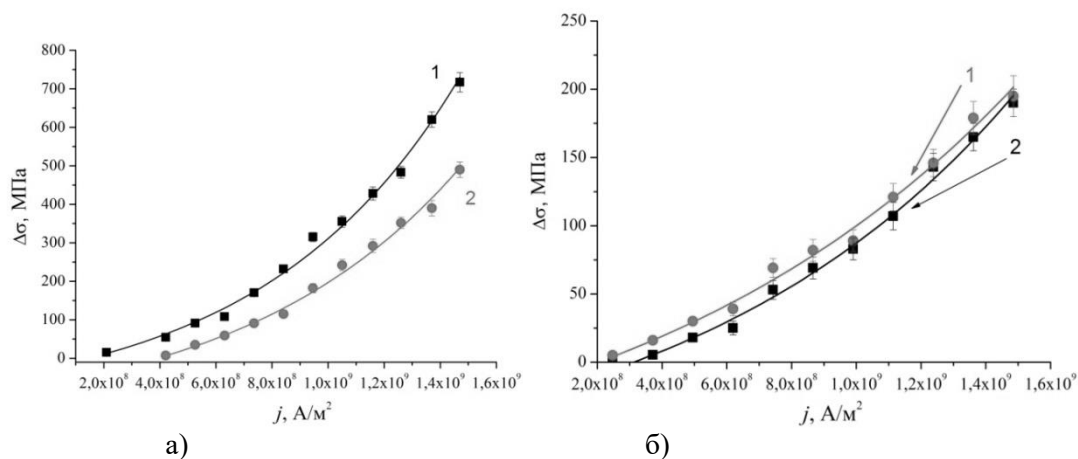
Получены зависимости величины сброса механического напряжения от плотности электрического тока для образцов исследованных сплавов, находящихся при температуре жидкого азота (рисунок 3).



а)

б)

Рисунок 2. Диаграмма σ – ε аморфного сплава на основе кобальта (а) и нанокристаллического сплава на основе железа (б) при пропускании возрастающего по плотности импульсного тока.



а)

б)

Рисунок 3. Зависимость величины сброса механического напряжения от плотности тока для аморфного сплава на основе кобальта а) и нанокристаллического сплава на основе железа б): 1 – для образцов в исходном состоянии; 2 – для образцов в среде жидкого азота.

Установлено, что в аморфном сплаве величина сброса механического напряжения уменьшилась в среднем на 40 % по сравнению со сбросом, возникающим при пропускании импульсного тока при комнатной температуре (рисунок 3а). Образование сброса при данных условиях, можно объяснить только термическим расширением образца. Релаксационные процессы, которые инициируются пропусканием импульсного тока, блокируются за счет низкой температуры. В нанокристаллическом сплаве величина сбросов не изменяется при пропускании тока в среде жидкого азота (рисунок 3б), что говорит об отсутствии структурной релаксации при комнатной температуре. По мере увеличения

импульсов электрического тока структурная релаксация в аморфном сплаве становится необратимой. Это проявляется на диаграммах σ - ϵ в виде отклонения хода зависимости от линейной (рисунок 2а, импульсы 11, 12, 13). На это указывает и нелинейный ход зависимости (2) на рисунок 3а. В случае нанокристаллического сплава отклонение от линейной зависимости обусловлено возрастанием общей необратимой деформации образца за счет нагрева импульсным электрическим током.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-22-00226.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Федотов Д.Ю., Сидоров С.А., Федоров В.А. [и др.]. Влияние процессов релаксации на величину сбросов механического напряжения в ленточных аморфных и нанокристаллических сплавах при электроимпульсном воздействии // Черная металлургия, 2017. – № 7. – С. 538-543.

ИНДУЦИРОВАННОЕ ВОДОРОДОМ РАЗРУШЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Полянский В. А.¹, Полянский А.М.², Яковлев Ю.А.¹

¹ИИПМаш РАН, Санкт-Петербург, Россия; ²ООО НПК ЭПТ, Санкт-Петербург, Россия
pva@ipme.ru

“HYDROGEN-INDUCED DESTRUCTION OF METALS AND ALLOYS UNDER EXTREME OPERATING CONDITIONS”

Борьба технологов, инженеров и ученых с влиянием водорода на свойства конструкционных металлов длится уже более 170 лет.

Хорошо известно, что повышенные концентрации растворенного водорода приводят к хрупкому растрескиванию (иногда - самопроизвольному), снижению пластичности, ударной вязкости и прочности металлов, а также холодному растрескиванию сварных швов и наплавленного металла. Особенно сильно влияние водорода сказывается при пониженных температурах эксплуатации металлов.

Разработаны методы измерения и хорошо известны методы снижения концентрации растворенного водорода, прогнозирования его накопления и перераспределения под нагрузкой. Несмотря на весь накопленный технологический опыт, водородные проблемы возникают снова и снова и в настоящее время можно говорить о возврате к состоянию 20-х годов 20 века, когда водородное растрескивание готовой продукции происходило везде, начиная от авиационных алюминиевых деталей и подшипников тяжело нагруженных машин и заканчивая рельсами для железной дороги.

Можно выделить несколько основных причин такого положения:

- Рост удельной прочности используемых металлов и сплавов приводит к повышению влияния растворенного водорода на их механические свойства. По сравнению с началом 20 века, предельно-допустимые концентрации водорода уменьшились примерно в сто раз.

- Широкое применение рециклинга в металлургии, использование вторичного металла приводит к тому, что водород попадает в плавку вместе с так называемыми неметаллическими включениями. За счет эффекта «водородных парашютов», описанного впервые 50 лет назад. Соединения водорода с неметаллическими включениями очень тяжело удаляются из расплавленного металла. Обычные технологические методы уменьшения концентрации (содержания) водорода в металле не работают. Даже после вакуумной плавки получается металл, содержащий водородные флокены, со всеми вытекающими для его механических свойств последствиями.

- Основные методы измерения содержания растворенного водорода, разработаны в начале 20 века и не рассчитаны на достоверные измерения концентраций водорода критических для современных металлов. Международные сличения даже для стандартных образцов содержания водорода дают расхождения до сотен раз. Это приводит к тому, что система достоверных измерений концентрации водорода отсутствует, а значит, невозможно и контролировать технологических процесс производства металлов.

- Начиная с 80-х годов 20-го века постепенно происходит принципиальное изменение системы разделения труда в металлургии и металлообрабатывающей промышленности. Сейчас оно полностью завершено. Если 70 лет назад заводы Форда производили автомобиль полностью, начиная от выплавки металла и заканчивая сборкой, то сейчас там остался только сборочный конвейер. Изменение производственных цепочек требует дополнительных мер по технологическому контролю

и по многим позициям он был внедрен. Но водородный контроль не претерпел существенных изменений.

- Освоение Арктики и других районов с экстремальными условиями, подводная добыча полезных ископаемых приводят не только к увеличению удельных термомеханических нагрузок на конструкционные металлы, но и к существенному влиянию логистических проблем, когда замена треснувшей детали конструкции или машины затруднена, потому, что ее сложно доставить. Это предъявляет дополнительные требования к рабочему ресурсу и надежности деталей, которые можно было не принимать во внимание в обычных условиях.

- Использование газообразных энергетических ресурсов, природного газа и в перспективе - водорода, приводит к тому, что детали машин и конструкций эксплуатируются под нагрузкой в водородосодержащей среде. Это приводит к обострению проблемы индуцированного водородом разрушения, так как под нагрузкой водород проникает в металл гораздо быстрее, способен концентрироваться в местах критических внутренних напряжений и приводить к локальному микрорастрескиванию, которое провоцирует разрушение металлических деталей.

В докладе приводятся конкретные примеры индуцированного водородом разрушения: разрушение высокопрочных метизов для монтажных работ, разрушение металлопластиковых промышленных трубопроводов, разрушения лопаток газотурбинных двигателей, разрушения деталей газопроводной системы, разрушение образцов атмосферостойкой стали вследствие индуцированного водородом растрескивания.

Сложившаяся ситуация ставит перед учеными и инженерами целый ряд задач: разработки общей метрологической системы, оборудования и методов измерения концентрации водорода в металлах, ревизии системы тестирования металлов на стойкость к водородной хрупкости, разработки новых материалов, разработки методов моделирования и расчета влияния экстремальных нагрузок и агрессивной внешней среды на разрушение деталей и узлов машин.

В ИПМаш РАН ведутся работы по всем этим направлениям. С нашим участием разработаны Государственные стандартные образцы содержания водорода нового поколения. Одним из достижений авторов доклада является разработка и внедрение нового метрологического комплекса на базе масс-спектрометрического анализатора водорода АВ-1 [1].

Мы проводим исследования транспорта водорода в металлах под нагрузкой и обнаружили скин-эффект [2] искусственного насыщения образцов водородом, который существенно влияет на результаты стандартизованного тестирования металлов на индуцированное водородом растрескивание и стойкость к водородной хрупкости. Открытый нами эффект требует ревизии большинства стандартизованных методов коррозионных испытаний металлов и позволяет объединить механические аспекты феномена водородной хрупкости и хрупкости в расплавленном металле, описывать их с единых позиций.

Анализ общепризнанных моделей водородной хрупкости показывает, что механические модели неадекватны современным уровням критических концентраций водорода [3]. Например, авторы модели индуцированной водородом локализованной пластичности (HELP) определили, что критические для этого механизма концентрации водорода составляют порядка 10 объемных %, а современные ПДК, полученные опытным путем, для сталей и алюминиевых сплавов примерно в сто тысяч раз меньше.

Разработка новых моделей водородной хрупкости ведется нами в двух направлениях – моделирования транспорта водорода с учетом внешних термо-механических нагрузок и моделирования влияния водорода на структуру и прочность материалов [4].

Имеющиеся данные позволяют констатировать наличие сложной научно-технической проблемы, решение которой необыкновенно актуально при освоении Арктики и требует комплексного научного и организационного подхода. Полученные нами результаты позволяют создать базу для приложения совместных усилий ученых и инженеров в этом направлении.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-19-00160, <https://rscf.ru/project/18-19-00160>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Конопелько Л. А., Полянский А.М., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Новое метрологическое обеспечение измерений концентрации водорода в твёрдой пробе // Измерительная техника. – 2017. – № 12. – С. 46-50.
2. Polyanskiy V. A., Belyaev A.K., Alekseeva A.L. [et al.] Phenomenon of skin effect in metals due to

hydrogen absorption // Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2019. – V. 31. – No6. – P. 1961-1975.

3. Яковлев Ю. А., Полянский В.А., Седова Ю.С., Беляев А.К. Модели влияния водорода на механические свойства металлов и сплавов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2020. – № 3. – С. 136-160.

4. Беляев А. К., Кудинова Н.Р., Полянский В.А., Яковлев Ю.А. Описание деформации и разрушения материалов, содержащих водород, с помощью реологической модели // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. – 2015. – Т. 225. – № 3. – С. 134-149.

ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ С МЕРЗЛЫМ ГРУНТОМ

Попов С.Н.¹, Андреева А.В., Буренина О.Н., Саввинова М.Е.

¹ИПНГ СО РАН, Якутск, Россия

aita1973@mail.ru

«EQUIPMENT FOR INVESTIGATION OF PARAMETERS OF CONTACT INTERACTION OF MATERIALS AND COATINGS WITH FROZEN SOIL»

В последние годы наблюдается значительное увеличение глубины сезонного протаивания грунта в связи с потеплением климата [1]. При этом повышается риск выпучивания опор высоковольтных линий электропередач из многолетнемерзлого грунта. Для снижения интенсивности процесса выпучивания одним из наиболее эффективных методов является нанесение криофобных покрытий на поверхности свайных фундаментов, снижающее их сцепление с мерзлым грунтом в деятельном слое.

Для обоснованного выбора криофобных покрытий необходимо проведение сравнительного анализа величин адгезии примерзания различных материалов к грунту в зависимости от его состава и влажности, а также касательных сил морозного пучения, действующих на материал сваи в процессе замерзания грунта.

Ознакомление с научно-технической, патентной и маркетинговой информацией показало практически полную невозможность приобретения необходимого для таких исследований лабораторного оборудования и достаточно информативных методов экспериментов. Предусмотренный в ГОСТ Р 56726-2015 [2] метод лабораторных испытаний по сути дела позволяет определить величину адгезии промерзания и трения материалов по грунту при горизонтальном сдвиге и воздействии нормальной нагрузки. Усилия обжатия образца, возникающие при объемном расширении влаги в процессе замерзания грунта, при этом не моделируются.

Таким образом, разработка лабораторного оборудования для изучения параметров контактного взаимодействия материалов с мерзлым грунтом является актуальной задачей для исследований в области материаловедения.

На рисунке 1 представлен общий вид предлагаемого авторами приспособления для измерения адгезии примерзания цилиндрических образцов материалов с грунтом. Приспособление содержит цилиндрический стальной корпус 1, внутри которого размещается образец 2, положение которого фиксируется центратором 3. Грунт 4 заполняет пространство между образцом и внутренней поверхностью корпуса 3. Заполнение пространства грунтом осуществляется с подпрессовкой, затем производится замораживание собранного приспособления.

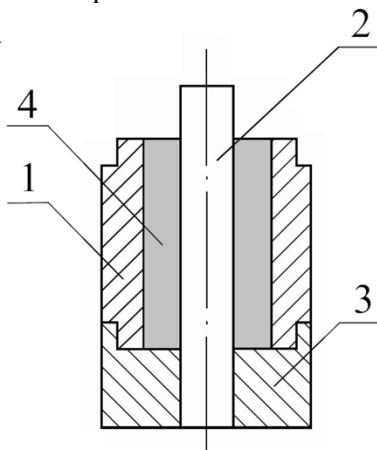


Рисунок 1. Приспособление для измерения адгезии примерзания материалов к грунту

Для определения величины адгезии после замораживания при заданной температуре приспособление помещается в камеру испытательной машины и дополнительно термостатируется в течение одного часа. Испытание проводится путем продавливания образца через грунт, при этом измеряется величина усилия сдвига, по величине которой определяется значение адгезии примерзания.

На рисунке 2 схематично показана конструкция лабораторной установки для измерения касательных сил морозного пучения. Установка содержит раму 1, в которой размещается теплоизолированный цилиндрический корпус 2. По центру внутреннего пространства корпуса устанавливается образец 3, после чего оно заполняется грунтом 4. Между верхней частью образца и рамой помещается динамометр сжатия 5. Сменные образцы могут изготавливаться из различных материалов, на их поверхность могут наноситься различные криофобные покрытия. Дополнительно в грунте могут размещаться датчики влажности и температуры.

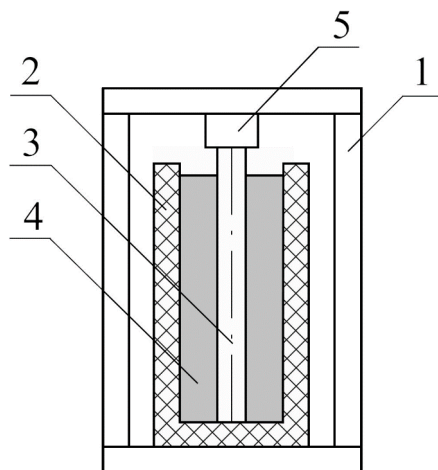


Рисунок 2. Установка для измерения сил касательного пучения образцов материалов при промерзании грунта

Эксперименты проводятся следующим образом. Смонтированная установка размещается в морозильной камере, тензодинамометр, датчики влажности и температуры соединяются с измерительными устройствами. После включения морозильной камеры на необходимый температурный режим начинается регистрация показаний измерительных датчиков. Эксперимент продолжается до достижения грунтом температуры его замерзания. Величина касательных сил морозного выпучивания определяется тензодинамометром.

С помощью предлагаемого оборудования в лабораторных условиях возможны исследования адгезии примерзания к грунту различных материалов и покрытий, а также касательных сил морозного пучения в зависимости от типа грунтов и их влажности.

Работа выполнена в рамках проекта Государственного задания на проведение фундаментальных научных исследований АААА-А1721-121011590012-9 «Научные основы создания морозостойких композитов технического и дорожно-строительного назначения с высокой надежностью и долговечностью при эксплуатации в Арктическом климате».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Desyatkin A., Fedorov P., Filippov N., Desyatkin R. Climate change and its influence on the active layer depth in Central Yakutia. Land. – 2020. – V. 10. – No1. – DOI: 10.3390/land10010003.
2. ГОСТ Р 56726-2015. Грунты. Метод лабораторного определения удельной касательной силы морозного пучения: введен впервые: дата введения 2016-05-01 / разработан Научно-исследовательским, проектно-изыскательским и конструкторско-технологическим институтом оснований и подземных сооружений (НИИОСП) им. Н.М.Герсеванова - АО "НИЦ "Строительство". – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2015. – 8 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ, УСТОЙЧИВЫЕ К ВОЗДЕЙСТВИЮ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Пророкова Н.П.¹, Бузник В.М.²

¹ИХР РАН, Иваново, Россия

“COMPOSITE SYNTHETIC FIBER MATERIALS RESISTANT TO LOW TEMPERATURES”

Использование волокон и нитей во всем мире проявляет устойчивую тенденцию к росту, при этом на рынке волокнистых материалов наблюдается увеличение доли потребления химических волокон и нитей за счет сокращения доли потребления натуральных. В настоящее время доля химических волокон и нитей в структуре мирового потребления превышает 70 – 75%. Все более востребованными становятся материалы на основе композиционных химических волокон со специальными свойствами и высокой степенью защиты – хемостойких, высокопрочных, сверхгидрофобных и т.п.

Настоящая работа посвящена рассмотрению методов получения, структуры и свойств устойчивых к длительному воздействию низких температур нитей на основе полипропилена (ПП) с покрытием на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и композиционных тканей на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с покрытиями на основе теломеров тетрафторэтилена и низкомолекулярной фракции ультрадисперсного ПТФЭ торговой марки «Форум», нанесенного из среды сверхкритического диоксида углерода (СК-СО₂).

Первая часть работы посвящена получению нитей, обладающих экстремальной химической стойкостью и как можно более низким коэффициентом трения. Известно, что наиболее высокой хемостойкостью отличаются волокна на основе ПТФЭ. Однако получение таких волокон затрудняется из-за того, что ПТФЭ не может быть переведен в расплав без разложения и не растворяется в известных растворителях. Существующие способы производства фторполимерных нитей являются весьма дорогостоящими и экологически опасными.

Значительно более экономичным представляется предложенный в работах [1, 2] способ формирования композиционных нитей типа «ядро-оболочка» со свойствами, близкими к свойствам нитей из фторполимеров. Сердцевина их состоит из ПП, а поверхность представляет собой устойчивое ультратонкое покрытие из ПТФЭ. Такие нити можно получить по технологии формирования термопластичных нитей из расплава, отличающейся от стандартной тем, что на стадии замасливания на нить наносится композиция на основе высокодисперсной суспензии ПТФЭ. Нанесение суспензии ПТФЭ на поверхность свежесформованной горячей нити, подвергающейся продольной деформации, обеспечивает формирование сплошного слоя ПТФЭ. В дальнейшем, на стадии ориентационного вытягивания, толщина покрытия, за счет способности ПТФЭ к псевдотекучести и высокого коэффициента теплового расширения, значительно уменьшается. Покрытие приобретает равномерность, становится ориентированным и прочно фиксируется на поверхности каждого отдельного филамента. Основные характеристики такой нити очень близки к характеристикам нитей, полностью состоящих из фторопласта, а стоимость значительно ниже. Однако эти нити сильно электризуются в процессе переработки. Известно, что для временного снижения электризуемости синтетических нитей на них наносят поверхностно-активные вещества (ПАВ) антистатического действия. Чтобы добиться долгосрочного существенного уменьшения электризуемости нити с ПТФЭ покрытием, в работах [3, 4] предложено вводить в структуру покрытия металлсодержащие добавки. К таким добавкам относятся ультрадисперсные частицы магнетита в стабилизированном состоянии. Поскольку ориентационное вытягивание нити осуществляется при температурах до 160 °С, в качестве стабилизатора магнетита рекомендовано применять термостойкое ПАВ - стеарат натрия. В работах [3, 4] показано, что внедрение в структуру покрытия на основе ПТФЭ незначительного количества стабилизированных стеаратом натрия ультрадисперсных частиц магнетита обеспечивает существенное снижение поверхностного электрического сопротивления нити (с 10¹⁵ до 10⁹ Ом) и позволяет придать ей барьерные антимикробные свойства. При этом не наблюдается уменьшения прочности нити.

Проведено исследование влияния на адгезионные характеристики и прочность нитей длительного воздействия низких температур и химически агрессивных сред. Показано, что после 24-часового воздействия концентрированной азотной кислоты при комнатной температуре адгезионная прочность контакта между покрытием на основе ПТФЭ, содержащим магнетит, и полипропиленовой подложкой не изменяется. Установлено, что после выдерживания при температуре минус 20 °С в течение 6 месяцев и 3-часового воздействия раствора гидроксида натрия концентрации 5 моль/л (200 г/л) при кипячении адгезионная прочность контакта несколько снижается. Также установлено, что разрывная нагрузка ПП нити с покрытием на основе ПТФЭ, содержащим магнетит, после длительного воздействия низких температур и химически агрессивных жидкостей остается на исходном уровне, или даже несколько возрастает. Это свидетельствует о высокой устойчивости нанесенного на нить гибридного покрытия к

указанным эксплуатационным воздействиям.

Вторая часть работы посвящена получению тканей на основе ПЭТФ (полиэфирных), обладающих сверхвысокой гидрофобностью. Несмотря на то, что полиэфирное волокно является гидрофобным, ткани из него, характеризующиеся сложной капиллярно-пористой структурой, не обладают свойствами водоотталкивания: капли жидкости, попавшие на них, моментально впитываются в межволоконные пространства.

На практике для придания гидрофобности тканям используют обработку эмульсиями или дисперсиями препаратов, наиболее эффективными из которых являются фторированные углеводороды. Формируются покрытия с большой толщиной, неравномерностью, они обладают дефектами структуры, через которые проникает вода. Поэтому ткани обладают высоким водопоглощением. Кроме того, нанесенные покрытия недостаточно устойчивы к эксплуатационным воздействиям. Указанных недостатков можно избежать при формировании покрытий не из эмульсий или дисперсий, а из растворов. Однако традиционно применяемые в текстильной промышленности фторсодержащие гидрофобизаторы не растворяются в воде, что диктует необходимость использования нетрадиционных растворителей или новых гидрофобизаторов.

Русскими учеными синтезирован ряд фторсодержащих олигомеров, которые, как показали работы [5, 6], являются перспективными гидрофобизаторами. В частности, для получения водоотталкивающих покрытий на полиэфирной ткани используются растворы низкомолекулярной фракции ультрадисперсного порошка политетрафторэтилена марки «Форум» (разработка Института химии ДВО РАН) в сверхкритическом диоксиде углерода и растворы теломеров тетрафторэтилена в различных растворителях, синтезированные с использованием метода радиационной теломеризации (разработка ИПХФ РАН). Эти подходы позволяют избежать указанных выше недостатков благодаря тому, что формирование покрытий осуществляется не из эмульсий или дисперсий, а из растворов.

В настоящей работе представлен сравнительный анализ результатов гидрофобизации полиэфирной ткани с помощью растворов низкомолекулярной фракции политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода и теломеров тетрафторэтилена, синтезированных в ацетоне, хлористом бутиле, триметилхлорсилане. Определены краевые углы смачивания и водопоглощение гидрофобизированных полиэфирных тканей, исследована морфология покрытий, сформированных с использованием указанных гидрофобизаторов, оценена устойчивость гидрофобного эффекта, достигнутого указанными способами, к интенсивным эксплуатационным воздействиям и к длительному воздействию низких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Prorokova N.P., Vavilova S.Y., Bouznic V.M. A novel technique for coating polypropylene yarns with polytetrafluoroethylene // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2017. – V. 204. – P. 50-58.
2. Prorokova N.P., Vavilova S.Y. Bulk and surface modification of polypropylene filaments at the stage of their formation from a melt // *Fibre Chemistry*. – 2018. – V. 50. – No3. – P. 233-238.
3. Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Бузник В.М. Механические характеристики полученной по новой технологии полипропиленовой нити с покрытием на основе политетрафторэтилена // *Химическая технология*. – 2020. – Т. 21. – № 9. – С. 409-417.
4. Prorokova N.P., Vavilova S.Y. Properties of polypropylene yarns with a polytetrafluoroethylene coating containing stabilized magnetite particles // *Coatings*. – 2021. – V. 11. – 830 p.
5. Kumeeva T.Yu., Prorokova N.P. Ultrathin Hydrophobic Coatings Obtained on Polyethylene Terephthalate Materials in Supercritical Carbon Dioxide with Co-solvents // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – V. 92. – P. 346-351. – URL: <https://doi.org/10.1134/S0036024418020140>.
6. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P. [et al.]. Coatings based on tetrafluoroethylene telomeres synthesized in trimethylchlorosilane for obtaining highly hydrophobic polyester fabrics // *Progress in Organic Coatings*. – 2020. – V. 139. – No105485. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105485.

ВЫБОР АРМАТУРНОЙ СТАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА В СЕВЕРНЫХ И АРКТИЧЕСКИХ РЕГИОНАХ

Рыбина А.С.¹, Караваева А.С.¹, Амбарян А.С.¹, Курзина Е.Г.¹

¹ПУТ (МИИТ), Москва, Россия

rybina-arina@mail.ru

“CHOICE OF REINFORCING STEEL AND TECHNOLOGY OF ITS MANUFACTURE FOR CONSTRUCTION IN THE NORTHERN AND ARCTIC REGIONS”

Развитие Северных и Арктических регионов Российской Федерации в настоящее время является перспективной народно-хозяйственной задачей, которая поддерживается государственными программами, направленными на рациональное освоение территорий богатых крупнейшими месторождениями нефти, газа, никеля, меди, кобальта, редкоземельных, благородных металлов. Для освоения богатств Арктики и обеспечения выхода к Северному морскому пути ведется активное строительство Северного широтного хода от порта Саббета, через Обскую, Салехард, Надым, Новый Уренгой и далее до Дудинки, предполагающее создание транспортно-логистических узлов, повышение привлекательности региона для притока экономически активного населения, межрегиональной интеграции и транспортной доступности. Все это повлечет за собой значительное увеличение масштабов транспортного и гражданского строительства в этом регионе, к которому необходимо быть заранее готовыми в части выбора и технологии применения различных конструкционных материалов.

Особенностью Северных регионов является преобладание экстремальных природно-климатических условиях: низкие температуры воздуха, большие перепады, сильные ветра, высокая влажность в летний период и наличие глубокого ледяного покрова в зимний. В связи с чем металлические материалы для изготовления различных конструкций должны обладать низким порогом хладноломкости, высокой прочностью и коррозионной стойкостью.

Необходимую прочность и жесткость бетонным конструкциям придает скелетный каркас из арматурных элементов. Железобетон достигает своих наилучших показателей, когда его используют в предварительно напряженных элементах или предварительно напряженных элементах с натяжением арматуры на затвердевший бетон. Класс арматуры по прочности определяет параметры жесткости будущего железобетонного изделия. В связи с чем при строительстве в Северных регионах целесообразно применять высокопрочную арматурную сталь с высокими значениями предела текучести и предела прочности, но обладающих определенной вязкостью и пластичностью для снижения чувствительности к концентраторам напряжений и склонности к хрупкому разрушению. Следует также отметить, что увеличение содержания углерода в арматуре повышает ее коррозионную стойкость.

Применение композитных арматурных стержней (стеклопластиковых, углепластиковых, базальтопластиковых) в северных регионах нецелесообразно, т.к. армирование полимеров жесткой матрицей для придания дополнительной прочности приводит к значительному снижению вязкости и пластичности материала [1, 2].

Наилучшие прочностные показатели арматурной стали достигают при содержании углерода 0,77-0,83%, марганца 0,6-0,8%, а увеличение вязкости и снижение порога хладноломкости добавлением хрома, никеля и микро дозы бора. Содержание вредных примесей – серы и фосфора должно быть ограничено 0,020 % и 0,025 % соответственно. Высокопрочную арматуру изготавливают холодной прокаткой, при которой зерна деформируются, вытягиваются в длину и достигается упрочнение металла (наклеп). Изменение структуры приводит к изменению свойств деформированного металла: возрастают прочность, твердость, снижаются пластические свойства металла. Поэтому для повышения пластических свойств необходимо дополнительно проводить патентирование: нагрев стали до 860-970 °С с последующим изотермическим распадом аустенита при 410-550°С в ваннах с раствором соли или свинца с целью получения по сечению изделия структуры, состоящей из ферритной матрицы с равномерно распределенными в ней цементными пластинами.

Результаты испытаний на растяжение патентированной высокопрочной арматурной стали (рисунок 1, график 1) показали, что при наличии высоких показателей предела текучести (1521,8 МПа) и предела прочности (1729,5 МПа) обеспечивается относительное удлинение $\delta_{10} = 9,8$ %. На диаграмме растяжения явно выделяется площадка текучести, что нехарактерно для высокопрочной арматуры без проведения дополнительной термообработки (рисунок 1, график 2). Удлинение образца без термообработки практически отсутствует, что не даст возможности создать необходимое преднапряжение бетона, а также снизит ударную вязкость и хладноломкость стержня.

Таким образом, обоснованный и рациональный выбор химического состава и технологии изготовления арматурной стали для строительства в северных и арктических регионах позволит избежать хрупких разрушений при низких температурах, сохранить работоспособность и увеличить долговечность конструкций.

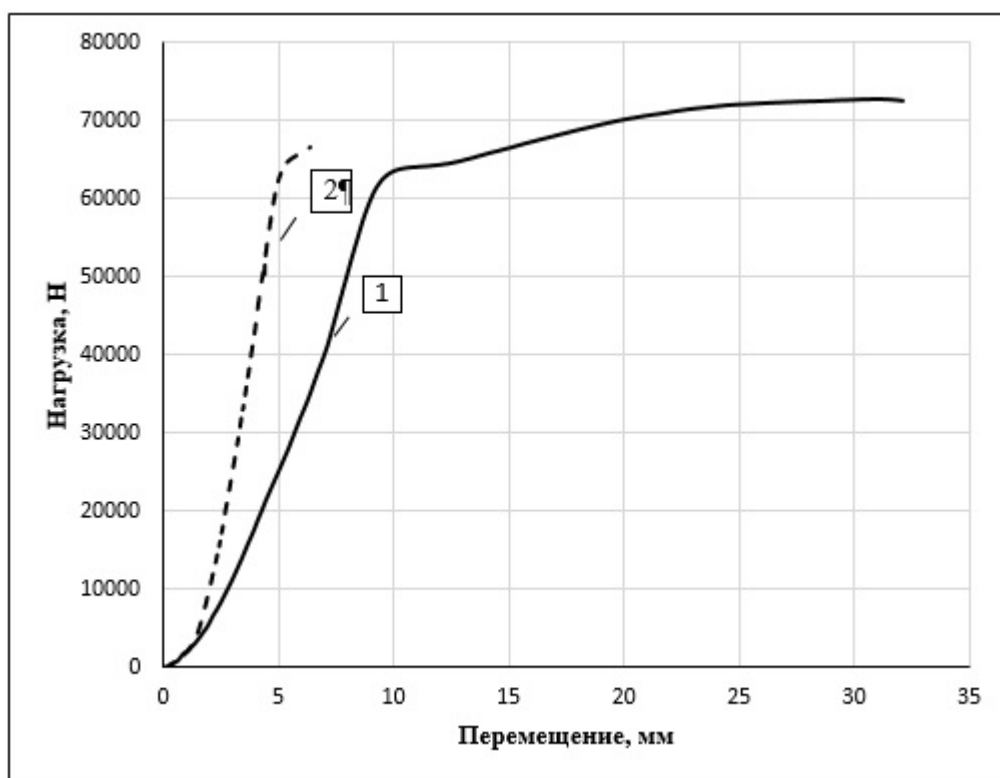


Рисунок 1 Диаграмма растяжения высокопрочных арматурных стержней:
1 - после патентирования; 2 - без термической обработки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Мазуренко Е.М., Вичужанин А.Д. Сравнительный анализ металлической арматуры и арматуры из композитных материалов // Наука и образование: новое время. – 2017. – № 3. – С.80-89.
2. Жданов А.Е., Захиди М.З., Гафраже Г. Основные физико-механические свойства неметаллической композитной арматуры и сравнительный анализ с металлической арматурой // Наука и инновации в строительстве: сборник трудов конференции. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2018. – С.55-59. – ISBN: 978-5-361-00638-0.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СВС-МЕТАЛЛУРГИИ ДИСПЕРСИОННО УПРОЧНЕННЫХ IN-SITU.

Санин В.Н., Икорников Д.М., О.А. Голосова, Юхвид В.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия
svn@ism.ac.ru*

“PRODUCTION OF CAST HIGH-ENTROPY ALLOYS BY CENTRIFUGAL SHS-METALLURGY DISPERSION-HARDENED IN-SITU”

Высокоэнтропийные сплавы привлекают внимание исследователей в течение последнего десятилетия [1]. Одной из основных особенностей таких сплавов являются их уникальные физико-механические свойства, которые порой превышают свойства известных сплавов в несколько раз [2-5]. Высокоэнтропийные сплавы выделены в особую группу, так как процессы структуро- и фазообразования, а также диффузионная подвижность атомов, механизм формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах

Первоначально ВЭС определялись как сплавы с эквиатомным составом, состоящие из не менее чем пяти составляющих элементов [1]. Впоследствии критерии определения для ВЭС были расширены и сформулированы как многокомпонентные сплавы с концентрацией компонентов от 5 до 35 ат. %. Отличительной особенностью ВЭС, помимо многокомпонентного состава, является формирование преимущественно однофазного термодинамически стабильного твердого раствора замещения, преимущественно, с кубической гранцентрированной (ГЦК) или объёмно-центрированной

кубической решеткой (ОЦК) [6]. Затем, по мере интенсивного развития данного научного направления, исследуемые металлические составы непрерывно расширяли, а в структуре ВЭС с участием активных металлов (Al, Ti, Zr и др.) уже наблюдали дисперсионные выделения наноразмерного и микронного диапазона. Наблюдаемые вторичные фазы, как правило, формировались на основе двойных интерметаллидов металлов, фаз Лавеса [7].

Относительно недавно для управления микроструктурой получаемых ВЭС начали вводить небольшие добавки неметаллических элементов (C, B, N) [8, 9]. Концепция получения материалов на основе ВЭС сейчас уже расширилась до получения многокомпонентных высокоэнтропийных соединений (карбиды, бориды, интерметаллиды) [10].

Таким образом, новый подход к формированию материалов предоставляет широкие возможности для разработки новых сплавов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Однако опыт разработки современных высокопрочных сталей или сплавов на основе Ni, Ti и Al показывает, что использование только твердорастворного упрочнения не позволяет достичь нужного комплекса физико-механических характеристик, предъявляемым к современным сплавам. Повышение прочности сплавов может быть реализовано посредством формирования нужной структуры, например, за счет упорядочения твердого раствора и/или выделения в них частиц упрочняющих фаз.

Среди наиболее изучаемых сплавов относящейся к группе ВЭС можно выделить сплав системы Co–Cr–Fe–Ni–Mn, обладающий привлекательными механическими свойствами. В одной из первых работ по данному сплаву уже было показано, что он обладает достаточно высокой пластичностью при нормальных температурах, а удлинение до разрушения составляет 70–80%.

На настоящее время уже надежно установлено, что однофазная ГЦК структура для данного сплава является стабильной, и поэтому он широко используется в качестве “модельного” ВЭС – однофазного многокомпонентного твердого раствора. Большая часть исследований ВЭС сосредоточена на выявлении взаимосвязи измеряемых свойств и особенностей формирования структуры. Значительно меньшее внимание уделено изучению и разработке новых эффективных методов получения ВЭС с четко контролируемым составом и заданным распределением структурных компонентов, исследуемых ВЭС. При получении ВЭС необходимо обеспечить высокую степень гомогенизации сплава по химическому составу, а также достаточно высокую скорость охлаждения сплава в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развиваться диффузионным процессам, приводящим к неконтролируемому образованию химических соединений.

В рамках представляемых исследований была успешно выполнена работа, включающая экспериментальную апробацию получения литых ВЭС на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Mn (сплав Кентора) и ВЭС на основе тугоплавких металлов Nb-Mo-Cr-V-Ti, методами СВС-металлургии [11, 12] с силикоборидным упрочнением путем введения комплексного модификатора.

Были рассмотрены различные системы легирования ВЭС непосредственно в процессе синтеза (in-situ СВС) литых ВЭС. Были исследованы три системы: 1-(Co-Cr-Fe-Ni-Mn) / Ti(Cr)-Si-B; 2-(Co-Cr-Fe-Ni-Mn) / Mo(Nb)-Si-B; 3-(Nb-Mo-Cr-V-Ti) / Mo(Nb)-Si-B.

Анализ данных микроструктуры полученных литых ВЭС на основе систем NiCrCoFeMn и NbMoCrVTi при введении комплексной модифицирующей добавки Ti(Cr)-Si-B или Mo(Nb)-Si-B и анализ состава показал, что все целевые элементы присутствуют в составе полученных материалов и относительно равномерно распределены по объёму слитка, что обеспечивает однородную структуру. При большем увеличении и анализе структурных компонентов на карте распределения элементов было выявлено, что в матрице на основе ВЭС наблюдаются выделения новых структурных элементов на основе боридов или тройных фаз, силикоборидов тугоплавких металлов Mo и Nb. По мере увеличения концентрации вводимых элементов модификатора наблюдается изменение концентрации и морфологии дисперсионных выделений в материале матрицы (ВЭС). Дальнейшее увеличение концентрации вводимой добавки приводит к заметным изменениям структуры, которая имеет явно выраженную композитную структуру. Наблюдаются выделения вторичных фаз на основе преимущественно боридных фаз Mo и Nb. Наблюдаемая микроструктура ВЭС может иметь практический интерес т.к. имеет явно выраженную композиционную структуру.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о перспективности исследуемых дисперсионно-упрочненных материалов, на основе литых ВЭС и предлагаемого метода их формирования в процессе горения СВС составов термитного типа. Получение металлических композиционных материалов на основе ВЭС с заданной структурой будет способствовать дальнейшему расширению базовых знаний для создания новых материалов на основе ВЭС и созданию новых образцов техники с повышенными эксплуатационными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys // *Annales de Chimie Science des Matériaux*. – 2006. – V. 31. – No6. – P. 633–648.
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 122. – P. 448–511. – DOI:10.1016/j.actamat.2016.08.081.
3. Gorsse S., Miracle D.B., Senkov O.N. Mapping the world of complex concentrated alloys // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 135. – P. 177–187. – DOI:10.1016/j.actamat.2017.06.027.
4. Tsai M.-H., Yeh J.W. High-entropy alloys: A critical review // *Materials Research Letters*. – 2014. – V. 2. – No3. – P.107–123. – DOI:10.1080/21663831.2014.912690.
5. Lu Y., Dong Y., Guo S. [et al.]. A promising new class of high-temperature alloys: eutectic high-entropy alloys // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – No6200. – DOI: 10.1038/srep06200.
6. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – P. 2628–2638. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>.
7. Stepanov N., Shaysultanov D., Klimova M. [et al.]. Strengthening of a CoCrFeNiMn-Type high entropy alloy by regular arrays of nanoprecipitates // *Materials Science Forum*. – 2018. – V. 941. – P. 772–777. – URL: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.941.772>.
8. Klimova M., Stepanov N., Shaysultanov D. [et al.]. Microstructure and mechanical properties evolution of the Al, C-containing CoCrFeNiMn-type high-entropy alloy during cold rolling // *Materials*. – 2018. – V. 11. – No1. – P. 53. – URL: <https://doi.org/10.3390/ma11010053>.
9. Han Y., Li H., Feng H. [et al.]. Enhancing the strength and ductility of CoCrFeMnNi high-entropy alloy by nitrogen addition // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – V. 789. – No139587. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139587>.
10. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // *Nature Reviews Materials*. – 2020. – V. 5. – P. 295–309. – URL: <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>.
11. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I. Centrifugal SHS metallurgy of nickel aluminide based eutectic alloys // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2014. – V. 55. – No6. – P. 613–619. – DOI: 10.3103/S1067821214060212.
12. Sanin V.N., Yukhvid V.I., Ikornikov D.M. [et al.]. SHS metallurgy of high-entropy transition metal alloys // *Doklady Physical Chemistry*. – 2016. – V. 470. – Part 2. – P. 145–149. – DOI: 10.1134/S001250161610002X.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СТАЛИ 45 ПРИ ОБЪЕМНОМ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Сапожник К.Р.¹, Башков О.В.¹

*¹Комсомольский-на-Амуре государственный университет, Комсомольск-на-Амуре, Россия
sapozhnik_k@list.ru*

“STUDY OF STRUCTURAL CHANGES IN STEEL 45 UNDER VOLUME ULTRASONIC
INFLUENCE”

К материалам, применяемым для создания конструкций, работающих в условиях арктического климата, предъявляются экстремально высокие требования, обусловленные особенностями воздействия низких температур, интенсивных статических, циклических и динамических ветроволновых, ледовых нагрузок, вибрационных нагрузок, вызванных эксплуатацией нефтебурового оборудования платформ и примыкающих трубопроводов. В таких условиях материалы должны обладать высокими значениями ударной вязкости, износостойкости, усталостной долговечности и прочности [1]. Существенно облегчить освоение природных ресурсов Арктики позволила разработка высокопрочных сталей с уникальным набором эксплуатационных свойств, добиться которых удалось за счет создания наноструктурированного состояния [2].

В процессе интенсивной пластической деформации или термомеханической обработки, благодаря которой в материале может быть получено наноструктурное состояние, образуется неравновесная структура, приводящая к тому, что по достижению удовлетворяемого уровня прочности снижается пластичность материала. Это вызвано образованием неравновесных границ зерен, содержащих многочисленные зернограницные дефекты [3]. Однако применение традиционных видов термической обработки (отжига), позволяющей снимать внутренние напряжения, может приводить к укрупнению зерен в результате неизбежных процессов рекристаллизации.

Одним из перспективных методов обработки наноструктурированных материалов с целью снятия

внутренних напряжений является объёмное ультразвуковое воздействие [4]. Однако большинство исследований, основано на применении методов компьютерного моделирования процесса, и потому изучение особенностей воздействия ультразвуковых полей на характер структурных изменений, происходящих в объеме материала, требует дополнительной проработки. Кроме того, исследования ультразвукового воздействия на крупнозернистые материалы в основном ограничиваются изучением влияния ультразвука на поверхностные и приповерхностные слои материала, осуществляемого в процессе ультразвуковой поверхностной пластической деформации, в то время как процессы, происходящие при воздействии напряжений растяжения-сжатия во всем объеме материала, все еще нуждаются в теоретических и экспериментальных исследованиях.

С этой целью проведено исследование влияния ультразвукового объёмного воздействия на структуру и механические свойства стали 45 в состоянии поставки. Все образцы выполнялись из одной партии стального проката. Ультразвуковое воздействие осуществлялось на ультразвуковой установке, основу которой составляют: генератор типа ИЛ-10, магнитострикционный преобразователь и колебательная система, состоящая из ступенчатого концентратора и прикрепленного к нему посредством резьбового соединения образца. Непостоянное сечение образца позволяет изучить влияние различного уровня амплитуд ультразвукового воздействия на материал в пределах одного образца (рисунок 1). Все элементы системы были спроектированы с соблюдением условия резонанса элементов конструкции на частоте 20600 Гц [5].

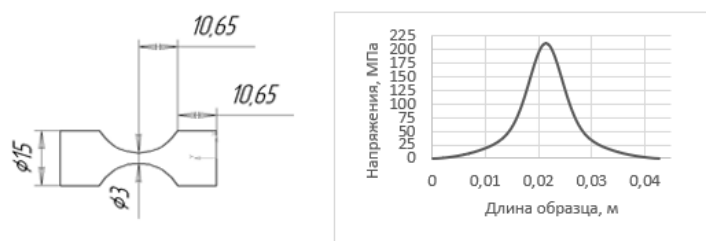


Рисунок 1. Конфигурация образца и распределение напряжений по его сечению

После наложения ультразвука образцы подвергались резке вдоль центральной оси, шлифовке, полировке центральной части по месту реза и последующему микроскопическому анализу. Анализ микроструктуры выполнялся на микроскопе Nikon Eclipse MA200 при 400-кратном увеличении. Обработка изображений микроструктур осуществлялась с помощью программного пакета Image-Pro.Plus-5.1. Критерием количественной оценки при анализе зеренной структуры материала являлась плотность границ структурных элементов – q_i [6].

На рисунке 2 приведены изменения плотности границ зерен в областях максимальных и минимальных напряжений (в центре образца и его краевых частях соответственно), подвергнутых ультразвуковому воздействию при различном количестве циклов и в исходном состоянии.

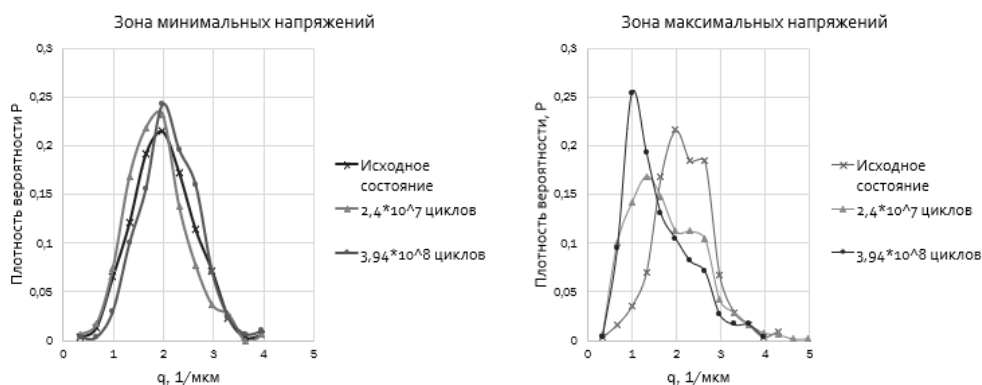


Рисунок 2. Изменения плотности границ зерен в области максимальных и минимальных напряжений

Установлено, что в области минимального ультразвукового воздействия вдали от зоны максимальной концентрации напряжений не происходит существенных структурных изменений даже при максимальном количестве циклов нагружения. Однако область максимальных напряжений характеризуется смещением значений пика распределения плотности границ зерен q_i в область меньших значений, что свидетельствует о том, что при ультразвуковом воздействии данного уровня

напряжений развитость границ зерен снижается, межзеренные границы в результате воздействия сглаживаются. При увеличении количества циклов ультразвукового нагружения наблюдаемые структурные изменения становятся более очевидными.

Подобные изменения в структуре привели к изменению механических свойств материала, что было выявлено по измерениям микротвердости образцов. В диапазоне до 3 мм от зоны максимальных напряжений наблюдалось увеличение микротвердости, что соответствует уровню механических напряжений от 135 до 211,5 МПа. Микротвердость в зоне действия максимальных напряжений после обработки на протяжении $N = 2,4 \cdot 10^7$ циклов возросла на 13 %, а после $N = 3,94 \cdot 10^8$ циклов – на 31 % в сравнении с микротвердостью образца в исходном состоянии. При напряжениях ниже 80 МПа (более 5 мм от зоны максимальных напряжений) значения микротвердости соответствуют значениям микротвердости материала в исходном состоянии. Таким образом, влияние ультразвукового циклического воздействия данного уровня напряжений оказывается недостаточным для оптической регистрации в материале микроструктурных изменений.

Работа выполнена при поддержке гранта государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ-452.2022.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение. – Томск: Изд. Дом Томского государственного университета, 2018. – Вып. 3. – 44 с.
2. Хлусова Е.И., Сыч О.В. Создание хладостойких конструкционных материалов для Арктики. История, опыт, современное состояние // Инновации. – 2018. – Т. 241. – № 11. – С. 85-92.
3. Валиев Р.З., Гундеров Д.В., Мурашкин М.Ю., Семенова И.П. Объемные наноструктурные металлы и сплавы с уникальными механическими свойствами для перспективных применений // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2006. – Т. 7. – № 3. – С. 23-34.
4. Мухаметгалина А.А., Самигуллина А.А., Сергеев С.Н. [и др.]. Влияние ультразвуковой обработки на микроструктуру и микротвердость ультрамелкозернистого никеля, полученного методом кручения под высоким давлением // Письма о материалах. – 2017. – Т. 7. – № 2 (26). – С. 85-90. – DOI: 10.22226/2410-3535-2017-2-85-90.
5. Sapozhnik K.R., Bashkov O. V., Borisenko M. D., Solovev D. B. Modelling of ultrasonic concentrators for processing of volume nanostructured materials // Materials Science Forum. – 2020. – V. 992. – P. 940-946. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.992.940.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕР-ОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Соколова Ю.В.¹, Айзенштадт А.М.¹

¹САФУ имени М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия
yu.sokolova@narfu.ru

“SYNTHESIS OF POLYMER-ORGANIC BINDER”

Одними из приоритетных направлений исследований в мировой науке являются создание инновационных строительных материалов на основе нетрадиционных композиционных вяжущих; нано- и биоматериалов; рациональное природопользование; внедрение новых экологически чистых «зеленых» и устойчивых материалов; повторное использование природных и техногенных отходов (рециклинг), достижение синергетического эффекта за счет сочетания свойств структурных элементов различного генезиса, состава и морфологии, что способствует повышению эффективности и сокращению стоимости производства материалов, уменьшению нагрузки на окружающую природную среду и созданию устойчивой системы «человек-материал-среда обитания». В этом плане понятен интерес исследователей, проявляемый к новым химическим соединениям и подходам к формированию полимерных композиций.

В плане нетрадиционного связующего вещества представляет значительный интерес диальдегид с тривиальным названием глиоксаль (этандиаль $C_2H_2O_2$), синтезированный окислением этиленгликоля [1].

Ученые различных стран проводят многочисленные исследования в области синтеза фенолформальдегидных, карбамидоформальдегидных и эпоксидных смол на основе экологически безопасного возобновляемого сырья – глиоксализированного лигнина и их модификации для улучшения эксплуатационных характеристик. Данные композиции в зависимости от состава и свойств

исходного сырья и технологий синтеза могут обладать абсолютно разными свойствами и, как следствие, иметь широкий спектр перспективных областей применения. Установлено, что глиоксаль повышает реакционную способность лигнина. При взаимодействии лигнина с глиоксалем увеличивается количество гидроксильных групп и метиленовых мостиков. Однако для глиоксализации исследователи в основном используют чистые сульфатный, щелочной, органосольвентный лигнины, выделенные различными промышленными способами из растительного сырья, что делает процесс производства композиционных материалов технологически сложным, длительным, энергозатратным и, как следствие, экономически неэффективным [2-7].

Вместе с тем, установлено, что для создания композиций с использованием лигнинной макромолекулы наиболее предпочтительным является лигнин, полученный методом механического размола. На примере модельных соединений структурного звена лигнина изучена реакционная способность функциональных групп. Установлено, что основным активным центром макромолекулы является фенольная гидроксильная группа. При этом, в зависимости от протолитических свойств растворителя, активность этого центра в трансформационных превращениях различна [8, 9].

Предварительные исследования показали, что в результате топахимического взаимодействия глиоксала с поверхностно-активными лигнинными веществами механоактивированной до тонкодисперсного состояния древесной коры образуются производные гидрофобные структуры по типу тетрафенола, выполняющие функцию полимер-органического связующего в составе грунтобетонной смеси и позволяющие создавать устойчивую к внешним температурно-влажностным воздействиям периодическую коллоидную структуру (ПКС). Изучена кинетика гетерогенного процесса взаимодействия глиоксала с тонкодисперсной корой. Разработаны принципы управления процессами структурообразования полимер-органического связующего [10, 11]. Однако не установлены технологические параметры синтеза полимер-органического связующего, обеспечивающие наибольший выход глиоксализированной коры.

Целью исследования, представленного в данной работе, являлась апробация методики синтеза полимер-органического связующего и оценка ее эффективности.

В качестве объектов исследования были выбраны 40 %-ный водный раствор глиоксала (производитель ООО «Новохим», г. Томск); кора сосны обыкновенной; 30 %-ный раствор гидроксида натрия.

Глиоксализацию коры проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [4]. Отличительная особенность реализуемой методики заключалась в объекте исследования, в качестве которого была выбрана кора сосны обыкновенной.

Кору предварительно доводили до постоянной массы при температуре 40 °С для повышения размолоспособности и сохранения исходного химического состава и свойств коры. Для активации поверхностных центров лигнина было произведено сухое механическое диспергирование коры на планетарной шаровой мельнице Retsch PM100.

Соотношение компонентов было принято, исходя из состава и свойств коры. Была выдвинута гипотеза, в соответствии с которой в химическое взаимодействие с глиоксалем могут вступать такие органические соединения, как фенольные гидроксильные группы лигнина и целлюлоза, составляющие в среднем 66 % от массы коры.

Для количественной оценки степени глиоксализации коры использовали потенциометрический метод, основанный на реакции глиоксала с гидрохлоридом гидроксиламина с выделением соляной кислоты. Для количественного определения массовой доли глиоксала в водных растворах были отобраны пробы через 2, 4, 6, 22 часа. Экспериментальные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение массовой концентрации глиоксала с течением времени

Время, часы	Массовая доля глиоксала ω , %	Изменение массовой концентрации глиоксала $\Delta\omega$, %
0	13,27	0
2	10,57	20,35
4	10,88	18,01
6	10,02	24,49
22	9,57	27,88

Полученные результаты показали, что уже через 2 часа массовая доля глиоксала уменьшается на 20 %. Максимальный выход глиоксализированной коры составляет в среднем 30 %, что подтверждает экспериментальные данные, представленные в работе [4], и показывает эффективность предложенной

методики синтеза полимер-органического связующего.

Исследования выполнены в лаборатории органического синтеза НИ ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Vodyankina O.V., Mamontov G.V., Knyazev A.S. [et al.]. Oxidation of ethylene glycol to glyoxal: from polycrystalline silver to nanostructured Ag/P₂O₅/SiO₂ catalyst // 7th World Congress on Oxidation Catalysis. St. Louis, MO USA. – St. Louis, 2013. – P. 44.
2. Sarika P.R., Nancarrow P., Khansaheb A., Ibrahim T. Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins // *Polymers*. – 2020. – V. 12(10). – No2237. – P. 1-24.
3. Guo W., Zhao Y., Wang X. [et al.]. Multifunctional epoxy composites with highly flame retardant and effective electromagnetic interference shielding performances // *Composites Part B: Engineering*. – 2020. – V. 192. – No107990. – URL: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.107990>.
4. Younesi-Kordkheili H., Kazemi-Najafi S., Eshkiki B.R., Pizzi A. Improving urea formaldehyde resin properties by glyoxalated soda bagasse lignin // *European Journal of Wood and Wood Products*. – 2015. – V. 73. – P. 77-85.
5. Younesi-Kordkheili H., Pizzi A. Some of Physical and Mechanical Properties of Particleboard Panels bonded with Phenol- Lignin- Glyoxal Resin // *Journal of Adhesion*. – 2020. – V. 96. – No16. – P. 1385-1395.
6. Aziz N.A., Latip A.F.A., Peng L.C. [et al.]. Reinforced lignin-phenol-glyoxal (LPG) wood adhesives from coconut husk // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – V. 141. – P. 185-196.
7. Rao G.-S., Nabipour H., Zhang P. [et al.]. Lightweight, hydrophobic and recyclable carbon foam derived from lignin-resorcinol-glyoxal resin for oil and solvent spill capture // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2020. – V. 9. – No3. – P. 4655-4664.
8. Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г. Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – 1998. – № 2. – С. 83.
9. Bogolitsyn K.G., Aizenshtadt M.A., Pokryshkin S. A. [et al.]. Kinetics of the catalytic oxidation of model compounds of lignin with hydrogen peroxide in the presence of peroxidase from horse-radish // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – V. 84. – No9. – P. 1511-1515. – DOI: 10.1134/S0036024410090116.
10. Sokolova Y.V., Aizenshtadt M.A., Frolova M.A., Strokova V.V. Kinetic description of heterogeneous processes using surface tension as an information parameter // *Journal of Physics: Conference Series : International Conference Physic A. SPb/2019. – Physics of Ferroics, Physics of Quantum Structures, Plasma Physics, Hydrodynamics and Aerodynamics, Surface Phenomena, Saint Petersburg, 2019. – Saint Petersburg: Institute of Physics Publishing, 2019. – P. 077054. – DOI: 10.1088/1742-6596/1400/7/077054*.
11. Соколова Ю.В., Айзенштадт А.М., Королев Е. В., Чибисов А.М. Оценка влияния рецептурных факторов на структурообразование полимер-органического связующего // *Строительные материалы*. – 2020. – № 9. – С. 27-36. – DOI: 10.31659/0585-430X-2020-784-9-27-36.

МЕТОДЫ УПРОЧНЕНИЯ ЛЬДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В АРКТИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЯХ (ОБЗОР)

Сыромятникова А.С.^{1,2}, Сибиряков М.М.¹

¹*СВФУ, Якутск, Россия;*

²*ИФТПС СО РАН, Якутск, Россия*

a.s.syromyatnikova@mail.ru

“METHODS OF REINFORCING OF ICE FOR APPLICATION IN THE ARCTIC CONSTRUCTIONS
(REVIEW)”

Лед как конструкционный материал рассматривается в качестве материала дорожного покрытия [1], заменителя традиционных строительных материалов в северной строительной-климатической зоне [2, 3]. Рассмотрены методы упрочнения пресного льда для применения в качестве конструкционных материалов и материала для дорожного покрытия по работам отечественных и зарубежных исследователей: макроармирование [1, 4-12], микроармирование [13-34], химическое модифицирование [19, 35-37] и их комбинации.

На основании анализа результатов проведенных работ делается вывод, что в условиях Севера и Арктики, отличающихся удаленностью от промышленных центров и уязвимой экологией, экономически и технологически эффективными и экологически безопасными типами армирующих наполнителей являются материалы природного происхождения из местного сырья. Композиционные

материалы на основе пресного льда и различных типов природных наполнителей являются перспективными материалами строительного и конструкционного назначения, а также материала для дорожных покрытий, применяющихся в арктических регионах, а актуальной задачей арктического материаловедения остается исследование влияния армирующих наполнителей на эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе пресного льда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Якименко О.В., Сиротюк В.В. Усиление ледовых переправ геосинтетическими материалами. – Омск: Изд-во СибАДИ, 2015. – 168 с. - ISBN: 978-5-93204-777-4.
2. Васильев Н.К., Пронк А.Д.С. Ледяные и льдогрунтовые композиты как строительные материалы в ледяных сооружениях // Известия Всероссийского научно-исследовательского института гидротехники им. Б.Е. Веденеева. – 2015. – № 277. – С. 35-45.
3. Павлов В.В., Губайдуллин Р.О. Использование льда в строительстве // Новая наука: теоретический и практический взгляд. – 2015. – № 6-1. – С. 36-39.
4. ГОСТ Р 58948-2020. Дороги автомобильные общего пользования. Дороги автомобильные зимние и ледовые переправы. Технические правила устройства и содержания: разработан Федеральным автономным учреждением "Российский дорожный научно-исследовательский институт" (ФАУ "РОСДОРНИИ") Министерства транспорта РФ: введен впервые : дата введения 2020-11-01. – М.: Стандартинформ, 2020. – 89 с.
5. Hartog D.S.L., Ohstrom M. Tests cantilever beam on reinforced ice. – USA: Research and Technical Laboratory of the Cold Regions of the US Army, 1976. – Report 76–7.
6. Fransson L. Field Investigation of Load-Curvature Characteristics of Reinforced Ice. – Helsinki: Elfgrén Proc. of POLARTECH 86 Conference, VTT, 1986. – V. 1. – P. 175–196.
7. Fransson L. Full-scale tests of the carrying capacity of the ice sheet // The 7th International Conference on Port and Ocean Engineering in Arctic Con-ditions (POAC). – Helsinki, Finland: 1983. – V. 2. – P. 687–97.
8. Джаррет П.М., Биггар К.В. Укрепление льда геотехническими тканями. – NRC Canada: Association Comm, 1980.
9. Marthinsen A. Ice, used as a permanent building material // The 6th International Conference on Maritime Mechanics and Arctic Design (OMAE): in the proceedings of the conference. – Houston, Texas: 1986. – V. IV. – P. 120–128.
10. Haynes F.D., Collins C.M. Bearing Capacity of Ice Reinforced with Geogrid. – Philadelphia: Olson Special report 92-28/US Army Corps of Engineers, 1992.
11. Трапезников А.А., Бартоломей И.Л. Применение геосинтетических материалов в качестве армирующей прослойки ездового полотна ледовых переправ // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. – 2019. – № 2. – С. 64-72.
12. Карпунин А.А., Шабуров С.С. Использование геосинтетических материалов при сооружении и эксплуатации ледовых переправ в Иркутской области // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 113-121.
13. Бузник В.М., Ландик Д.Н., Ерасов В.С. [и др.]. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе ледяной матрицы // Материаловедение. – 2017. – № 2. – С. 33-40.
14. Черепанин Р.Н., Нужный Г.А., Разомасов Н.А. [и др.]. Физико-механические свойства ледяных композиционных материалов, армированных волокнами РУСАР-С // Материаловедение. – 2017. – № 7. – С. 38-44.
15. Архаров И. А., Гончарова Г.Ю. Экспериментальное исследование ледовых структур, модифицированных полимерами // Холодильная техника. – 2010. – № 11. – С. 46-50.
16. Ice and Construction / Ed. by L. Makkonen. – RILEM Technical Committee TC, 1994. – 118 p.
17. Васильев Н. К. Льдокомпозиты, их свойства и технология получения // Известия ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева. – 1994. – Т. 228. – С. 28–36.
18. Кобл Р. Л., Кингери У. Д. Искусственное упрочнение (армирование) льда / Лед и снег. – М.: Мир, 1966. – С. 94–116.
19. DeGoes L. J., Neal T. Selected Military Geology Programs in the Arctic, 1950–1970 / Reviews in Engineering Geology. – USA: Geological Society of America, 1998. – V. 13.– P. 205–211.
20. Дунаев Е. С. Морской лед как конструкционный материал // Владивосток: Тр. ДВПИ. – 1957. – Т. 46. – № 11. – С. 1–26.

21. Каган Г. Л., Песчанский И. С., Швайштейн З. И. Исследование прочностных свойств нового льдоволокнистого материала / Тр. коорд. совещаний по гидротехнике ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева. – 1965. – Вып. 23. – С. 23–33.
22. Glockner P. Reinforced Ice and Ice Domes: Opportunities for the North // International Journal of Space Structures. – 1988. – V. 3. – No2. – P. 84–102.
23. Vasiliev N. K., Gladkov M. G. Ice composites: Mechanical Properties and Methods of Creation // The 17th International Conference on Port and Ocean Engineering under Arctic Conditions (POAC'03). – Trondheim, Norway: 2003. – V. 1. – P. 119–127.
24. Васильев Н. К. Дисперсно-армированные льдокомпозиаты // Транспортное строительство. – 1988. – № 9. – С. 21–23.
25. Grabe, G. Reinforced ice as a building material - creep of reinforced ice / POLARTECH 86. – 1986. – V. 2. – P. 793–806.
26. Васильев Н.К. Армирование льда дисперсионными и стеклопластиковыми материалами // Известия ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева. – 1986. – Вып. 188. – С. 54–58.
27. Кингери У.Д. Лед и снег. Свойства, процессы, использование. – М.: Мир. 1966. – 286 с.
28. Nixon W.A., Weber L.J. Bending strength of sand-reinforced ice // Journal of the Cold Region Area, ASCE. – 1991. – V. 5. – No1. – P. 14–27.
29. Бузник В.М., Гончарова Г.Ю., Нужный Г.А., Черепанин Р. Н. Влияние растительных армирующих наполнителей на прочностные свойства композиционных материалов с ледяной матрицей // Материаловедение. – 2018. – № 9. – С.33-40.
30. Нужный Г.А., Черепанин Р.Н., Бузник В.М. [и др.]. Особенности сжатия ледовых композиционных материалов с природными армирующими наполнителями // Материаловедение. – 2019. – № 5. – С. 28-34.
31. Нужный Г.А., Гриневич Д.В., Бузник В.М. [и др.]. Влияние расположения и содержания базальтового наполнителя на механические характеристики композиционных материалов на основе ледяной матрицы // Материаловедение. – 2019. – № 11. – С. 36-42.
32. Гриневич Д.В., Нужный Г.А., Бузник В.М. [и др.]. Разрушение армированных ледовых композиционных материалов при изгибном механическом нагружении // Материаловедение. – 2020. – № 1. – С. 18-24.
33. Syromyatnikova A.S., Bolshakov A.M., Kychkin A.K., Alekseeva A.V. Reinforcement of Composites Based on Fresh Ice with Natural Fillers // Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – V.11. – No4. – P. 955-957.
34. Кравчук А.Н., Лысенко В.А. Удивительный композит – пайкерит // Композитный мир. – 2015. – Т. 61. – № 4. – С. 68–70.
35. Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – С. 559–585.
36. Vasiliev N. K., Ivanov A. A., Sokurov V. V. [et al.]. Strength Properties of Ice-Soil Composites Created by Method of Cryotropic Gel Formation // Cold Regions Science and Technology. – 2013. – V. 70. – P. 94–97.
37. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Долгих С. Н. Криогели для тампонажных работ в районах распространения многолетнемерзлых пород // Гидротехника. – 2010. – № 3. – С. 52–57.

ДИНАМИКА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В САМОСМАЗЫВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОДШИПНИКАХ СКОЛЬЖЕНИЯ С ВОЗВРАТНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ ВАЛА

Тихонов Р.С., Старостин Н.П.

ФИЦ ЯНЦ СО РАН, Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

roman_tikhon@mail.ru

“DYNAMICS OF TEMPERATURE FIELDS IN SELF-LUBRICATED POLYMERIC BEARINGS WITH SWINGING SHAFT MOTION”

Математическое моделирование нестационарного температурного поля в узлах трения, в частности в самосмазывающихся подшипниках скольжения, позволяет не только получать изменяющееся во времени пространственное распределение температур, но и повышать информативность испытаний их элементов из перспективных полимерных материалов. В ИПНГ СО РАН предложен метод тепловой диагностики трения, позволяющий по замерам температуры в одной или нескольких точках полимерной втулки определять момент силы трения. Сила трения является причинной характеристикой многих процессов, происходящих при трении. Знание изменения во времени силы

трения позволяет диагностировать техническое состояние узла трения. Метод основан на том факте, что практически вся энергия, затрачиваемая на трение, трансформируется в теплоту. Расчетное определение временной функции теплообразования от трения по замерам температуры позволяет приближенно найти функцию мощности трения. Задача восстановления теплообразования и соответственно мощности трения по температурным данным относится к обратным задачам теплопроводности, характерной особенностью которых является неустойчивость решений к малым погрешностям в задаваемых значениях температуры. Для решения подобных задач применяют методы регуляризации.

Ранее метод тепловой диагностики трения был разработан авторами для подшипников скольжения с вращательным движением вала [1]. В данной работе рассматривается один из основных этапов решения обратных задач – решение прямых задач для подшипников скольжения, работающих в возвратно-вращательном режиме с учетом скорости движения вала. Динамика температурного поля вала описывается трехмерным нелинейным уравнением теплопроводности:

$$C_1(U) \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_1(U) \frac{\partial U}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\lambda_1(U) \frac{\partial U}{\partial \varphi} \right) + \Omega(t) C_1(U) \frac{\partial U}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_1(U) \frac{\partial U}{\partial z} \right), \quad (a)$$

$$0 < r < R_1, \quad -\pi < \varphi < \pi, \quad 0 < z < L, \quad 0 < t \leq t_m$$

где U – температура вала; C_1, λ_1 – объемная теплоемкость и теплопроводность материала вала; $\Omega(t)$ – угловая скорость колебательного движения вала; R_1 – радиус вала; L – длина вала; t_m – расчетное время; r, φ, z – координатные оси; t – время.

Температурное поле во втулке и обойме описывается уравнением:

$$C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_p(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\lambda_p(T) \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_p(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right). \quad (2)$$

$$R_2 < r < R_3, \quad R_3 < r < R_4, \quad -\pi < \varphi < \pi, \quad L_1 < z < L_2, \quad 0 < t \leq t_m$$

Индекс $p=2$ – для втулки, $p=3$ – для обоймы; C_p, λ_p – объемная теплоемкость и теплопроводность материала втулки и обоймы; R_2 – внутренний радиус втулки; R_3 – внешний радиус втулки; R_4 – внешний радиус обоймы; L_1, L_2 – координаты начало и конца подшипника по оси z .

При предположении, что в зоне контакта вала и втулки действует источник тепла, уравнения (1) и (2) связываются условием фрикционного тепловыделения [2]:

$$\lambda_1(U) \frac{\partial U(r, \varphi, z, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_1^-} - \lambda_2(T) \frac{\partial T(r, \varphi, z, t)}{\partial r} \Big|_{r=R_1^+} = f v q(\varphi, z, t), \quad (3)$$

$$U(R_1^-, \varphi, z, t) = T(R_1^+, \varphi, z, t), \quad |\varphi| \leq \varphi_0, \quad L_1 \leq z \leq L_2,$$

где f – коэффициент трения; v – линейная скорость движения вала; q – контактное давление; φ_0 – полуугол контакта.

Для полноты математической постановки задачи задаются традиционные граничные условия первого и третьего рода и начальное условие.

Вычислительными экспериментами показан осциллирующий характер изменения температуры во времени в зоне трения. Установлено, что такая закономерность обусловлена переносом теплоты при колебательном движении вала.

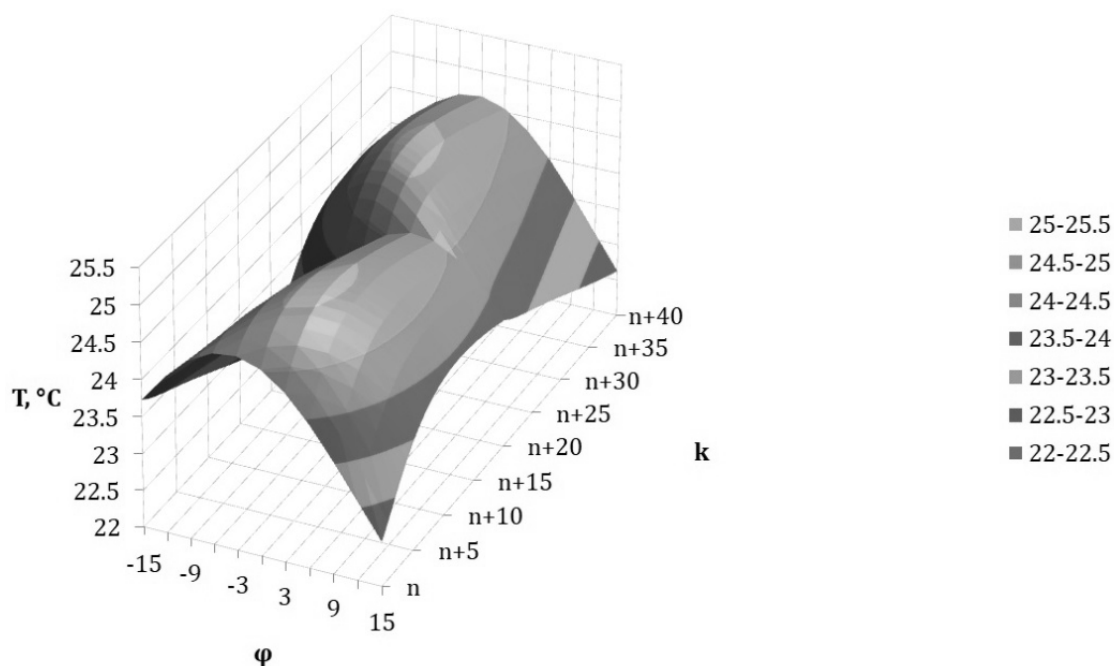


Рисунок 1. Динамика распределения температуры по зоне трения в сечении плоскостью проходящей ортогонально оси вала через точку максимума температур по длине вала

На основе численного анализа нестационарного трехмерного температурного поля в радиальном самосмазывающемся подшипнике скольжения предложена методика определения кинематических условий, при которых в математической модели теплового процесса необходимо учитывать скорость движения вала.

В результате проведения многочисленных расчетов делается вывод о том, что разработанный алгоритм определения динамики температурного поля с учетом возвратно-вращательного движения вала может быть использован для тепловой диагностики трения в реальном антифрикционном подшипнике скольжения из полимерного композиционного материала. При малых амплитудах колебаний вала, определяемых расчетом, для тепловой диагностики трения можно использовать упрощенную модель теплового процесса без учета движения вала.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121011590012-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Starostin N.P., Tikhonov R.S. Numerical solution of the inverse problem of thermal diagnostics of friction in a system of radial sliding bearings with an account of rotation of the shaft // *Inverse Problems in Science and Engineering*. – 2020. – V. 28. – No5. – P. 662-673. – DOI: 10.1080/17415977.2019.1628744.
2. Чичинадзе А.В., Браун Э.Д., Гинзбург А.Г. [и др.]. Расчет, испытание и подбор фрикционных пар. – М.: Наука, 1979. – 267 с.

ОСОБЕННОСТИ ЭКСПОНИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ПРОМЫШЛЕННО-ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

Федоров А. Л., Петухова Е. С., Аргунова А. Г.

ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

gelvirb@mail.ru

“FEATURES OF POLYETHYLENE EXPOSURE UNDER THE INFLUENCE OF CLIMATIC FACTORS IN INDUSTRIAL AND URBAN ENVIRONMENT”

Введение. Полимерные материалы под воздействием неблагоприятных факторов имеют особенность подвергаться деградации [1]. К неблагоприятным факторам следует отнести суровые климатические факторы, такие как ультрафиолетовое излучение, тепловое излучение (солнечная радиация), воздействие озона (весенний период, грозы). Кроме естественных климатических факторов воздействие могут оказать техногенные факторы, такие как повышенное содержание агрессивных

компонентов в воздухе на производстве, в зоне влияния производственных, перерабатывающих предприятий, в регионах с частыми возгораниями на полигонах бытовых отходов и лесных массивов (монооксид углерода, оксиды азота, аммиак, оксиды серы, сероводород, летучие хлорсодержащие соединения и др.), а также наличие попадающей на поверхность пыли.

В данной работе приводятся результаты исследования деградации полиэтилена марки 273-83 производства «Казаньоргсинтез» под воздействием естественных климатических факторов в промышленно-городской среде, в которой кроме самих климатических факторов воздействуют факторы техногенного характера.

Материалы и методы. Образцы в виде полосок были изготовлены из гранул полиэтилена высокой плотности (низкого давления) марки 273-83 ОАО «Казаньоргсинтез» методом экструзии на лабораторном пластикордере Vrabender PL2200 (Германия) при температуре 180°C и скорости вращения шнека 10-15 об/мин.

Климатическое экспонирование проводилось с учетом требований ГОСТ 9.708-83 под открытым небом на территории испытательного полигона Института проблем нефти и газа СО РАН обособленного подразделения ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН». Общая продолжительность климатических испытаний составила 2 года с этапами отбора образцов по истечении 1, 3, 6, 9, 12, 18 и 24 мес.

Экспонированные образцы исследовали методом ИК-спектроскопии на предмет качественного изменения их состава под совместным воздействием различных климатических факторов. Для получения спектров использовали прибор Nicolet Protégé 460 ESP с установленной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), оснащенной алмазной призмой. Спектры регистрировали в диапазоне 500-4000 см⁻¹, с разрешением 2 см⁻¹. Количество сканирований для получения одного усредненного спектра равнялось 32. Обработку спектров проводили в программе самого спектрометра OMNIC.

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлены ИК-спектры образцов полиэтилена марки 273-83, экспонированных на полигоне.

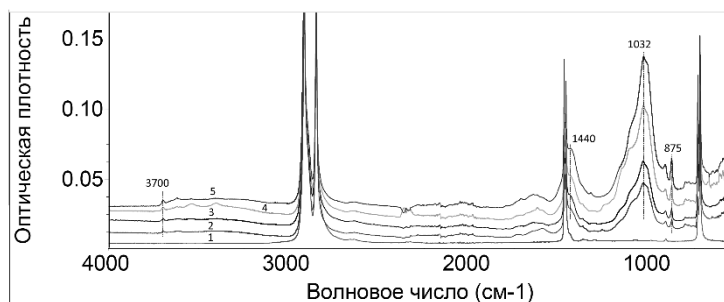


Рисунок 1. ИК-спектры поверхностей образцов полиэтилена 273-83 (1) и экспонированных образцов в течение 1 мес. (2), 3 мес. (3), 6 мес. (4), 18 мес. (5)

На спектрах экспонированных образцов наблюдаются дополнительные пики при 3700, 1440, 1032, 875 см⁻¹, интенсивность которых повышается со временем экспонирования. Установлено, что данные изменения в спектрах вызваны наличием и постепенным накоплением минеральных веществ, таких как кальцит (пики 1440 и 875 см⁻¹) [2] и алюмосиликаты, предположительно, бентонит (пики 1032 и 3700 см⁻¹) [3] и палыгорскит [4].

Наличие на поверхности образцов слоя минералов может быть объяснено тем, что произошло накопление пыли от автомобильной дороги, которая находится рядом с климатической станцией. По мере нахождения образцов в промышленно-городской атмосфере во время экспонирования происходит постепенное накопление вышеуказанных веществ. Однако, необходимо отметить, что накопление происходит не только благодаря осаждению минеральной пыли, но и химическому связыванию минералов с поверхностью полимера, на которой за время экспонирования образовались способные к связыванию функциональные группы, например, карбонильные группы [5]. Карбонильные группы имеются у многих классов органических соединений (карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, ангидриды кислот и т.д.), в свою очередь, эти соединения являются реакционноспособными. В работе [6] было показано, что во время воздействия ультрафиолетового излучения на поверхности полиэтиленовых композитов образуются карбоновые кислоты, сложные эфиры и др. Карбоксильные группы могут связываться с поверхностью кальцита как показано на рисунке 2 [7].

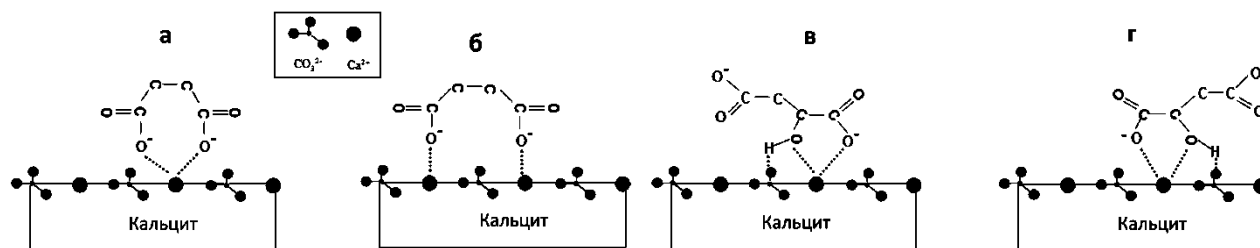


Рисунок 2. Примеры взаимодействия карбоксильных групп с кальцитом

Подобным образом карбоксильные группы могут взаимодействовать и с бентонитом.

Заключение. Показано, что при натурном экспонировании в промышленно-городской атмосфере образцов из полиэтилена марки 273-83 происходит накопление минералов на их поверхности. Состав минералов обусловлен минеральным составом близлежащих пылеобразующих поверхностей. Показано, что минеральный слой на образцах закрепляется благодаря химическому взаимодействию частиц минералов и образующихся при экспонировании функциональных групп.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ № 122011100162-9, FWRS-2021-0004.

Выражаем благодарность Центру коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН за возможность проведения исследований на научном оборудовании Центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Vohlidal J. Polymer degradation: a short review // Chemistry Teacher International. – 2020. – V. 3 – No2. – P. 213-220. – URL: <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0015>.
2. Jovanovski G., Stefov V., Šoptrajanov B., Boev B. Minerals from Macedonia. IV. Discrimination between some carbonate minerals by FTIR spectroscopy // Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen. – 2002. – V. 177. – P. 241-253. – DOI: 10.1127/0077-7757/2002/0177-0241.
3. Masindi V., Gitari M. W., Tutu H., DeBeer M. Efficiency of ball milled South African bentonite clay for remediation of acid mine drainage // Journal of Water Process Engineering. – 2015. – V. 8. – P. 227–240. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.11.001.
4. García-Romero E., Suarez M., Bustillo M. Characteristics of a Mg-palygorskite in Miocene rocks, Madrid Basin (Spain) // Clays and Clay Minerals. – 2004. – V. 52. – No4. – P. 484-494. – DOI: 10.1346/CCMN.2004.0520409.
5. Hamzah M., Khenfouch M., Rjeb A. [et al.]. Surface chemistry changes and microstructure evaluation of low density nanocluster polyethylene under natural weathering: A spectroscopic investigation // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 984. – No012010. – DOI: 10.1088/1742-6596/984/1/012010.
6. Petukhova E. S., Fedorov A. L. IR spectroscopy research of the influence of UV radiation on stabilized polyethylene composites // Procedia Structural Integrity. – 2020. – V. 30. – P. 105-112. – DOI: 10.1016/j.prostr.2020.12.018.
7. Li Z., Xiao J., Huang L. [et al.]. Comparative study of carboxylic acid adsorption on calcite: l-malic acid, d-malic acid and succinic acid // Carbonates and Evaporites. – 2018. – V. 34. – P. 1131–1139. – DOI: 10.1007/s13146-017-0416-8.

ПЛЕНКИ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ НА ТЕРРИТОРИИ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ

Фоменко Ю.А., Владер Н.Б., Подлесская Н.К., Просолупова Л.П.

ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

nauka@plastpolymer.com

“FILMS AND COMPOSITE MATERIALS BASED ON FLUOROPOLYMERS AND PROSPECTS FOR THEIR APPLICATION IN THE ARCTIC ZONE”

Экстремальные условия Севера и Арктики требуют от материалов, применяемых в этих областях, совокупности функциональных свойств: морозостойкость, радиационная стойкость, стойкость к ультрафиолету и морской воде (на побережье). Этими качествами обладают полимеры и сополимеры трифторхлорэтилена и тетрафторэтилена, а также плёночные и композиционные материалы, разработанные на их основе и выпускаемые в ОАО «Пластполимер».

Из всего многообразия экструзионных пленок (таблица 1) в условиях арктической зоны особенно целесообразно применение таких марок, как Ф-40 и Ф-3М, отличающихся сочетанием высокой морозостойкости и светопропускания в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Применение этих материалов при изготовлении светопрозрачных конструкций должно способствовать обеззараживанию помещений, за счет более интенсивного проникновения УФ, по сравнению с традиционным стеклом, кроме того, ультрафиолет создает комфортные условия для животноводства и выращивания аграрных культур. С развитием туризма в арктической зоне применение фторполимерных пленок будет возможно и для создания отелей с прозрачными крышами, а применение окрашенных пленок в некоторых секциях создаст зоны, защищённые от проникновения света. Пленки Ф-4МБ и Ф-10 имеют антифрикционные свойства, низкий коэффициент теплопроводности, влагонепроницаемы и стойки к агрессивным химическим средам, поэтому перспективны для изготовления из них пакетов для хранения и транспортировки химически-активных жидкостей, воды, фруктов или овощных культур.

Из плёнки Ф-40 толщиной 70 мкм, методом сварки на лабораторной установке нами изготовлены пакеты-подушки различных размеров, испытания которых в условиях избыточного давления 0,05 МПа и внешней точечной нагрузки 0,006 МПа показали их работоспособность.

Активированные химическим методом пленки Ф-4МБ-ХА по ТУ 2245-073-00203521-2003 могут быть приклеены к поверхностям различных материалов. Так, при использовании эпоксидной смолы К-153 и полиэтиленполиамина, прочность при сдвиге по ГОСТ 14759-69 составляет более 0,02 МПа.

Композиционные фторполимерные материалы, основные свойства которых представлены в таблице 2, разработаны для изготовления термостойкой изоляции, в том числе, цветной. Благодаря огнестойкости, морозостойкости этих материалов, они перспективны и для применения в арктической зоне.

- Концентраты пигментов (КП) на основе нескольких марок фторполимеров: Ф-4МБ (ТУ 6-05-041-622-76), Ф-40 (ТУ 6-05-041-656-78) и Ф-2М (ТУ 6-051781-76, 2243-106-00203521-2012) были разработаны для окрашивания изоляции проводов. Они нашли применение для окрашивания изделий и плёнок из фторполимеров и изготовления цветных фторполимерных филаментов для 3Д печати.
- Радиационно-сшиваемые композиции (РСК) по ТУ 2243-097-00203521-2009 и ТУ 16.К05-046-2012 разработаны на основе новых марок Ф-40 для изготовления тонкостенной изоляции проводов с целью снижения массы изоляционного слоя бортовой электрической сети при сохранении надежности и ресурса эксплуатации авиационных и космических изделий нового поколения.
- Порообразующие композиции (ПО) ТУ 6-05-041-393-80, ТУ 2243-096-00203521-2009, ТУ 2243-105-00203521-2013, разработаны на основе Ф-4МБ для изготовления изоляции радиочастотных кабелей, длительно работающих в интервале температур от минус 60 °С до плюс 200 С, с целью улучшения массогабаритных характеристик кабелей связи с сохранением высокого эксплуатационного ресурса.

Для повышения уровня функциональных свойств и обеспечения надежности защиты от коррозии металлических емкостей перспективны работы по сравнению химической стойкости в различных средах отечественных фторполимерных покрытий и сварных швов пакетов, изготавливаемых из фторполимерных пленок, и изучению влияния на морфологию способов переработки с установлением взаимосвязи НМС-свойства.

Таблица 1. Марки и основные свойства экструзионных фторполимерных пленок, выпускаемых в ОАО «Пластполимер».

Марка	Ф-2М	Ф-2МЭ	Ф-40	Ф-4МБ/ (Ф-4МБ-ХА)	Ф-10	Ф-50	Ф-3М
Зарубежный аналог	PVDF	PVDF	ETFE	FEP	нет	PFA	PCTFE
Свойства							
Прочность при разрыве, МПа	29,4÷39,2	29,4÷39,2	19,6÷29,4	16,7÷29,4	24,5÷31,4	19,6÷24,5	19,6÷29,4
Относительное удлинение при разрыве, %	200÷350	200÷350	100÷300	250÷400/ (≥200)	150÷220	250÷300	100÷200

Уд. объемное электрическое сопротивление, Ом·м, не менее	3·10 ¹⁰	1·10 ¹²	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴	2·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ³ Гц /10 ⁶ Гц, не более	0,02/ -	0,02/ -	0,003/ 0,006	0,0003/ 0,0009	0,0005/ 0,001	0,0003/ -	- /0,02
Электрическая прочность* (f=50 Гц), кВ/мм, не менее	100	100	100	100	-	-	80
Диэлектрическая проницаемость, не более	9	9	2,6	2,2	2,1	2,2	2,5
Интервал рабочих температур, °С	-60÷130	-60÷130	-70÷200	-196÷200	-100÷150	-196÷250	-196÷150
Толщина, мкм	50÷400	50÷300	80÷400	50÷400	50÷300	50÷100	40÷400
Ширина**, мм	150÷400	150÷400	90÷400	150÷500	250÷500	250÷280	250÷420

* - данные приведены для пленки толщиной 100 мкм

Таблица 2. Свойства фторопластов, окрашенных концентратами пигментов (КП), и фторопластовых композиций, выпускаемых в ОАО «Пластполимер».

Свойства \ Марка	КП Ф-4МБ	КП Ф-2М	КП Ф-40	РСК	ПО
Прочность при разрыве, МПа, не менее	18,1	39,2	25	25	16
ПТР, г/10 мин	4-8	3-8	30-60	7-60	6-16
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	285	350	200	300	250
Электрическая прочность (f=50 Гц), кВ/мм, не менее	30	16	20	20	-

АТМОСФЕРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ В ЯКУТИИ

Цветкова И.Н.¹, Кычкин А.К.², Шилова О.А.¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Российская академия наук, Санкт-Петербург, Россия

²Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения Российской академии наук, ФГБУН ФИЦ «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Якутск, Россия

its1@mail.ru

“WEATHERPROOF COATINGS FOR WOOD PROTECTION IN YAKUTIA”

В антропогенной среде на деревянных конструкциях нередко формируются сложные по составу и структуре сообщества грибов, разрушающих древесину. Особое место среди них принадлежит особому типу базидиомицетов – домовым грибам. Они способны серьезно повреждать деревянные конструкции в жилых домах, инженерных сооружениях, шахтах. Скорость деструкции древесины, протекающей по типу бурой (деструктивной) гнили, в таком случае очень высока. Она обусловлена активностью целлюлозолитических ферментов домовых грибов, выделяемых в субстрат. При поражении домовыми грибами древесина принимает бурую окраску, становится хрупкой, легко ломается, теряет в объеме и массе. Пораженные участки деревянных построек обычно разбирают, а остальные части тщательно обрабатывают антисептиками, нацеленными на подавление домового гриба. Такие препараты, как правило, относятся к токсикологически высокоопасным химическим веществам. Такие вещества особенно опасны для легко ранимой природы Крайнего Севера, в т.ч. Республики Саха (Якутия). Поэтому насущной задачей является поиск эффективных, но экологически безопасных фунгицидных препаратов.

Несмотря на многолетнюю историю изучения домовых грибов, эффективных способов защиты древесины от этих деструкторов до сих пор не найдено. К настоящему времени предложено значительное количество антисептиков, тем не менее, ощущается нехватка защитных средств либо из-за высокой стоимости и слабой токсичности по отношению к биодеструкторам, либо из-за ненадежной фиксации, или негативного воздействия токсичных компонентов на окружающую среду [1-3].

Главной целью исследования являлись разработка экологически безопасных атмосферостойких покрытий для древесины и оценка уровня их защитных свойств в течение длительного экспонирования на полигоне Тикси ЯНЦ СО РАН «ИФТПС СО РАН», Республика Саха (Якутия).

Испытания проводились в отношении 3-х видов покрытий, получаемых по золь-гель технологии.

Основой защитного покрытия являлся кремневосковый состав – воск, растворенный в тетраэтоксисилане [4]. В качестве пленкообразующей основы использовали лак КО-08 – раствор поливинилсилоксановой смолы в толуоле и силоксановый блоксополимер. Для изучения токсического действия на дереворазрушающие домовые грибы вводились «мягкие» биоцидные добавки – раствор борной кислоты в глицерине (9 масс.%) или алкилдиметилбензиламмоний хлорид (ЧАС) – 5 масс.%.

Результаты атмосферных испытаний, проводимые в арктическом климате в течение 21 месяца, выявили различную трещиностойкость древесины и устойчивость к поражению биодеструктапами. Кремневосковые покрытия на основе смеси воска и ТЭОС без биоцидов с модификатором силоксановым блоксополимером сохранили высокую гидрофобность (краевой угол $> 70^\circ\text{C}$). Однако в деревянных брусках, защищенных этими покрытиями, образовались отдельные неглубокие трещины, кроме того, на брусках развилась синева (рисунок 1А). Деревянные бруски с покрытием на основе смеси воска и ТЭОС с ЧАС сохранили гладкую и ровную поверхность с едва заметными трещинами (рисунок 1В). Деревянные бруски с гидрофильным покрытием на основе смеси воска и ТЭОС с борной кислотой сохранили гладкую и ровную поверхность без трещин (рисунок 1С).

Большая часть (~70 – 80 %) химических компонентов древесины – это гидрофильные вещества за счет наличия в них гидроксильных групп. Поскольку растрескивание древесины происходит от резкой потери влаги, то ее сушат обычно медленно, без резких перепадов влажности и температуры. Глицерин хорошо смачивает древесину и глубоко проникает в поры, благодаря трем гидроксигруппам в молекуле, не позволяет резко терять воду при нагреве летом и, следовательно, рассыхаться. Вкупе с борной кислотой глицерин образует комплексное соединение, которое проявляет более сильные кислотные свойства больше чем у борной кислоты. В результате, происходит консервация, обеззараживание и постепенное выделение влаги в сухое время или легкое поглощение влаги во влажную погоду, что позволяет древесине медленно сужаться и расширяться. Обнаруженный эффект может свидетельствовать в пользу использования гидрофильной поверхности, которая способствует эффективному газообмену и влагообмену в порах древесины.



Рисунок 1. Состояние поверхности сосновых брусков с покрытиями, полученными на основе смеси воска и ТЭОС с модификаторами: А – силоксановым блоксополимером, В – ЧАС и добавкой кремнийорганического лака на основе полифенилсилоксановой смолы, С – H_3BO_3 и добавкой кремнийорганического лака на основе полифенилсилоксановой смолы (С), после натуральных климатических испытаний в условиях арктического климата в течение 21 месяца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители. – СПб.: Профессия, 2012. – 528 с. – ISBN: 5-93913-120-4.
2. Исаева Л. Г. Исследование токсичности арсената цинка для пленчатого домового гриба и фиксация его в древесине // Леса Урала и хозяйство в них. – 1988. – Т. 14. – С. 141–144.

3. Shilova O.A., Tsvetkova I.N., Vlasov D.Yu. [et al.]. Microbiologically induced deterioration and environmentally friendly protection of wood products / in book: Biodegradation and Biodeterioration at Nanoscale. – Elsevier Ink, 2022. – P. 283-321.
4. Tsvetkova I.N., Krasil'nikova L.N., Khoroshavina Y.V. [et al.]. Sol-gel preparation of protective and decorative coatings on wood // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – V. 92. – No2. – P. 474-483. – DOI:10.1007/s10971-019-04996-3.