
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Государственный научный центр Российской Федерации



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»



АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»



**Всероссийская
научно-техническая конференция
«Функциональные и полимерные материалы для
авиационного остекления»**

Материалы конференции

10 декабря 2021 г.

Электронное издание

Москва

2021

УДК 678

ББК 24.7

Ф94

Редакционная коллегия:

А.Е. Сорокин, к.т.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза»; В.А. Сагомонова, начальник лаборатории «Лаборатория полимерных материалов со специальными свойствами»; И.В. Мекалина, к.т.н., начальник сектора лаборатории «Лаборатория полимерных материалов со специальными свойствами»; Л.В. Соловьянчик, начальник сектора лаборатории «Лаборатория полимерных материалов со специальными свойствами»; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист отдела научно-аналитической информации и сопровождения инновационных проектов.

Функциональные и полимерные материалы для авиационного остекления : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 10 декабря 2021 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2021. – 201 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-79-1. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- материалы остекления, включая компонентную базу для их изготовления;
- функциональные и защитные покрытия;
- склеивающие и герметизирующие материалы.

УДК 678

ББК 24.7

Организационный комитет

(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Председатель:

В.В. Антипов – д.т.н., заместитель генерального директора по науке.

Заместители председателя:

Б.Ф. Павлюк – к.х.н., заместитель генерального директора по неметаллическим материалам;

А.Е. Сорокин - к.т.н., начальник НИО «Функциональные материалы и технологии синтеза».

Члены организационного комитета:

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления «Интеллектуальная собственность»;

А.А. Каньгин – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

В.А. Сагомонова - начальник лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами;

Л.В. Прохорова – начальник отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

И.Ю. Смирнова - заместитель начальника отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.С. Трушин – начальник сектора отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

Н.В. Войтенко - специалист по выставочной деятельности отдела «Реклама и выставочная деятельность»

Е.А. Цилин – ведущий специалист отдела «Реклама и выставочная деятельность»;

А.В. Бабин – ведущий специалист по связям с общественностью отдела «Реклама и выставочная деятельность».

СОДЕРЖАНИЕ

Функциональные и полимерные материалы для авиационного остекления	6
Сорокин А.Е.; Сагомонова В.А.; Мекалина И.В.; Соловьянчик Л.В.	
Органические стекла для авиационного остекления	17
Мекалина И.В.; Орлова И.В.; Кричевский Д.Д.; Попов А.А.	
Герметизирующие материалы для элементов остекления авиационной техники	25
Макущенко И.С.; Смирнов Д.Н.; Вахрушева Я.А.; Козлов И.А.	
Состояние вопроса в области разработки клеев для склеивания различных стекол.....	42
Петрова А.П.	
Особенности разработки рецептур морозостойких озоностойких резин.....	64
Чайкун А.М.; Юмашев О.Б.	
Однокомпонентные отверждаемые герметики на основе хлорбутилкаучука	76
Ахмедгораева А.Р.; Галимзянова Р.Ю., к.т.н.; Хакимуллин Ю.Н.	
Гетерогенное остекление с электрообогревным покрытием для гражданской авиационной техники	85
Паршин Ф.И.; Петрачков Д.Н.; Кауппонен Б.А.; Степанов С.В.; Крыскин М.В.	
Разработка и испытания птицестойкого многослойного остекления летательных аппаратов	92
Петрачков Д.Н.; Шаталин В.А.; Цымбалюк Н.Ю.; Чечин Д.Е.; Розман А.М.; Шаталин Н.В.	

Технология изготовления сложнопрофильных изделий авиационного остекления с высокими оптическими характеристиками на основе монолитного поликарбоната..... 105

Чечин Д.Е.; Петрачков Д.Н.; Шаталин В.А.; Шаталин Н.В.; Розман А.М.; Цымбалюк Н.Ю.

Упругопластическое поведение поликарбоната в условиях нагружения самолетного остекления..... 114

Яковлев Н.О.; Ландик Д.Н.; Харитонов Г.М.; Хитрова О.И.

Защитные покрытия для увеличения абразивной устойчивости изделий авиационного остекления из поликарбоната 124

Буднев А.Ю.; Просовский О.Ф.; Исамов А.Н.; Просовский Ю.О.; Чечин Д.Е.

Использование прозрачных электропроводящих покрытий для обогрева прозрачных кровель..... 132

Кондрашов С.В.; Мельников А.А.; Щур П.А.; Соловьянчик Л.В.

Использование машинного обучения для выявления взаимосвязей свойств материала и параметров изготовления на примере магнетронного распыления оптических покрытий..... 144

Мельников А.А.; Щур П.А.; Богатов В.А.; Кондрашов С.В.

Современные системы контроля толщины тонкопленочных покрытий, используемые для нанесения на авиационное остекление и приборную оптику..... 161

Просовский Ю.О.; Буднев А.Ю.; Просовский О.Ф.; Исамов А.Н.

Исследование возможности получения прозрачного износостойкого покрытия с пониженной адгезией ко льду..... 172

Соловьянчик Л.В.; Кондрашов С.В.; Ведникова В.С.

Способы получения электрохромных устройств на основе наноструктурированных покрытий..... 182

Щур П.А.; Кондрашов С.В.; Соловьянчик Л.В.

УДК 691.175

Функциональные и полимерные материалы для авиационного остекления

Сорокин А.Е., к.т.н.; Сагомонова В.А.;
Мекалина И.В., к.т.н.; Соловьянчик Л.В.

admin@viam.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

В докладе рассмотрены разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в области функциональных и полимерных материалов для авиационного остекления.

Приведены марки и свойства разработанных в институте полимерных материалов авиационного остекления, герметизирующих и склеивающих материалов, функциональных покрытий.

Описана область и перспективность применения перечисленных материалов и покрытий в авиационной промышленности.

Ключевые слова:

остекление, органическое стекло, клей, герметики, функциональные покрытия

Введение

Основоположителем научных направлений по разработке авиационного остекления в Научно-исследовательском институте авиационных материалов является доктор технических наук, профессор Гудимов Матвей Матвеевич.

Под его началом и при участии испытательных и специализированных в области создания герметиков, клеев и лакокрасочных материалов лабораторий в Институте стало возможным комплексное решение проблем авиационного остекления, разработка уникальных по своим характеристикам оргстекло и слоистых материалов на их основе.

В настоящее время данные направления продолжают развиваться, а результаты новых разработок внедряются в авиационную промышленность [1–3].

Полимерные материалы авиационного остекления

За всю историю ВИАМ совместно с институтами Академии наук, Высшей школы, предприятиями МАП разработал более 40 марок полимерных материалов авиационного остекления.

Ориентированное оргстекло АО-120 в настоящее время является основным материалом для остекления отечественных самолетов.

Фторакрилатное органическое стекло Э-2 и СО-200 уже в 70-е годы прошлого века обеспечило работоспособность самых скоростных самолетов, эксплуатирующихся до настоящего времени.

Произошедшие в 90-х годов политико-экономические изменения отразились на объемах производства авиационной техники. Прекратили работы многие предприятия химического производства. Из-за отсутствия полномасштабных заказов снизилось качество основных авиационных стекол СО-120А, АО-120, полностью прекратилось производство стекла Э-2.

Специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ и АО «НИИ Полимеров» показана перспективность направления создания теплостойких органических стекол частично сшитого строения. В соответствии с современными требованиями к авиационным оргстёклам о повышении их серебростойкости и долговечности в эксплуатации до 20–30 лет созданы и освоены промышленностью:

– новое полиметилметакрилатное частично сшитое стекло в неориентированном – СО-120С (СО-120СМ) и ориентированном состоянии АО-120С (АО-120СМ) для замены стекол СО-120 и АО-120;

– сополимерные частично сшитые теплостойкие стёкла ВОС-1, ВОС-2, ВОС-2АО – для замены снятого с производства стекла Э-2.

Стекло ВОС-2АО внедрено как альтернатива стеклу Э-2 для изготовления фар подсвета крыла на изделии ИЛ-96-300, эксплуатация в течение 3 лет без замечаний. Стекло также опробовано на ряде других предприятий авиационной промышленности.

Совместно с АО «Институт Пластмасс» проведён комплекс работ по созданию нового атмосферостойкого прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0.

Новые разработанные и паспортизованные оргстёкла в настоящее время готовы к внедрению на предприятиях отрасли.

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ совместно с АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» и АО «ГНИИХТЭОС» разработана технология получения птицестойкого слоистого абразивостойкого полимерного остекления с интегрированным электрообогреваемым элементом криволинейной формы: внешний слой выполнен из оргстекла АО-120СМ, а внутренний представляет собой электрообогреваемый элемент из поликарбоната с нанесенным на выпуклую поверхность электропроводящим покрытием и токоподводами.

Применение птицестойкого слоистого абразивостойкого полимерного остекления обеспечит:

- обогрев остекления с применением оптически прозрачного ИТО покрытия;
- снижение веса детали по сравнению с силикатным стеклом;
- обеспечение птицестойкости деталей остекления;
- создание деталей двойной кривизны.

В институте разработан состав и технология получения электроуправляемой электрохромной композиции. Коэффициент светопропускания в исходном состоянии 75 %, коэффициент светопропускания в «окрашенном» состоянии 25 %, время срабатывания 2 с.

Функциональные покрытия

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ обладает широким спектром современных технологий по обработке поверхности и нанесению функциональных покрытий на силикатные и полимерные стекла, полимерные материалы, в том числе: ионно-плазменная обработка поверхности материалов в вакууме для повышения адгезионных свойств материалов; металлизация поверхности методом магнетронного распыления для придания материалам электропроводящих свойств; получение тонких пленок прозрачных оксидов методом реактивного магнетронного распыления для придания поверхности материалов электропроводящих, антибликовых и низкоэмиссионных свойств.

Разработана уникальная технология комбинированного изготовления электропроводящих антиотражающих покрытий на одной грани силикатных стекол, позволяющая обеспечить снижение веса и трудоемкости изготовления защитного остекления индицирующих приборов практически в 2 раза.

В последние годы активно ведутся работы в области решения эксплуатационных проблем остекления, в частности, устранения

запотевания, антиобледенительной и снежной защиты путем нанесения прозрачных (интегральный коэффициент пропускания $\geq 90\%$) электропроводящих покрытий (поверхностное сопротивление ≤ 20 Ом/кв).

Клеи

Одной из важнейших задач для авиационного остекления является разработка клеевых соединений, отвечающих всем эксплуатационным требованиям.

В течение длительного времени для авиационного остекления применяют клеи полиуретановый ПУ-2А (ТУ 1-595-12-1805-2019, ПИ 1.2.339-2019). Данный клей предназначен для склеивания оргстекла марок СО-95, СО-120, СО-140, АО-120, а также оргстекла тех же марок с лентами из капронового и лавсанового волокна в составе остекления летательных аппаратов.

Для эксплуатации клеевых соединений при более высоких температурах рекомендовано применение феноло-каучукового клея ВК-25С. Данный клей рекомендован для склеивания органических стекол марок Э-2, СО-200 с лавсановой и фенилоновой лентами при изготовлении деталей остекления самолетов.

Для приклеивания вулканизированной кремний органической резины СИЛ-35 в составе системы разрушения СР-130 к поверхности органического стекла СО-120 применяется клей ВКР-86 с подслоем П-42.

Герметики

Среди герметизирующих материалов различного назначения полисульфидные герметики занимают особое место, поскольку создают непроницаемость в соединениях, подверженных статическим или динамическим деформациям растяжения и сжатия в условиях большого перепада температур, при воздействии растворителей и агрессивных сред. Полисульфидные герметики устойчивы к действию многих агрессивных сред (масел, нефтяных топлив, кислот, щелочей), озона, солнечного света,

радиации, а также обладают высокой газонепроницаемостью в отличие от других герметизирующих материалов. Полисульфидные герметики хорошо переносят воздействие отрицательных температур (до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), но разрушаются при повышенных (более $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах.

К недостаткам полисульфидных герметиков следует отнести их относительно низкую прочность, ползучесть под низкой нагрузкой (хладотекучесть) и низкое сопротивление действию повышенных температур.

Полисульфидные герметики отверждаются при комнатной температуре и достигают полной вулканизации через 2–7 дней.

В полисульфидных герметиках, в отличие от многих других, как правило, не используется растворитель, что обеспечивает их низкую усадку после вулканизации и экологичность нанесения.

В отечественном авиастроении при монтаже остекления также применяют герметики на основе полисульфидного олигомера. При герметизации остекления кабин и фонарей самолетов, а также при герметизации различных элементов конструкции вертолетов применяются полисульфидные герметики ВЭР-1 или У-30МЭС-5НТ.

Герметик У-30МЭС-5НТ получил широкое распространение в отечественном авиастроении. Как правило, полисульфидные герметики упаковываются в металлическую или полимерную широкогорлую герметично закрывающуюся тару. С 2016 года полисульфидный герметик марки У-30МЭС-5НТ поставляют в одноразовых полимерных картриджах для ручного или пневматического выжимного пистолета. Такая форма выпуска герметика позволяет на равных конкурировать с импортными аналогами в части технологичности нанесения. Кроме того, герметик марки У-30МЭС-5НТ выпускается в трех модификациях с жизнеспособностью от 2 до 4 часов (марка а), от 6 до 10 часов (марка б) и от 10 до 12 часов (марка в). Для автоматического смешения герметиков,

упакованных в картриджи разработана специальная перемешивающая установка, которая позволяет добиться высокого качества смешения компонентов герметика. Герметик У-30МЭС-5НТ, поставляемый в картриджах, имеет маркировку ГВ или ГШ и предназначен для внутришовной или шпательной (жгутовой) герметизации авиационных конструкций.

Для тех случаев, когда требуется быстрая вулканизация и более высокие механические и адгезионные свойства, применяется герметик ВЭР-1. Он имеет высокую механическую (2,5–3,5 МПа) и адгезионную прочность (не менее 2,5 кН/м), в том числе от ПКМ, в сочетании с когезионным характером отслаивания. Полная вулканизация ВЭР-1 достигается за 48 часов. При этом жизнеспособность герметика ВЭР-1 составляет от 1 до 2 часов, что позволяет использовать данный материал в качестве ремонтного герметика в полевых условиях.

Для внутренней герметизации органических стекол для фонаря, кабины пилота и светотехнического оборудования авиационной техники с 90-х годов широко применяются кремнийорганические герметики холодной вулканизации ВИКСИНТ У-2-28, ВИКСИНТ У-1-18 и ВИАТ, позволяющие обеспечить одновременно герметичность и прочное соединение деталей из материалов, имеющих различный температурный коэффициент линейного термического расширения (ТКЛР). Данные герметики обеспечивают надежное функционирование конструкций из разнородных материалов. Кремнийорганические герметики применяют для остекления фонаря и кабины пилота, что предусматривало герметизацию силикатного триплекса, полиуретана и металлических накладок. Герметизация обеспечивалась образованием жгута на торце накладки и стекла.

Герметики ВИКСИНТ У-2-28 и ВИКСИНТ У-1-18 были разработаны в 60-х годах и предназначались для соединения конструкций и приборов, в т. ч. в составе авиационной техники.

Герметик ВИКСИНТ У-2-28 представляет собой 3-х компонентную композицию, обладающую способностью переходить в резиноподобное состояние после смешения всех компонентов при комнатной температуре.

Герметик ВИКСИНТ У-1-18 представляет собой 2-х компонентную композицию, обладающую способностью переходить в резиноподобное состояние после смешения всех компонентов при комнатной температуре.

Герметики ВИКСИНТ У-2-28 и ВИКСИНТ У-1-18 для обеспечения адгезии к склеиваемым поверхностям применяются с системой подслоев П-9+П-11, однако они имеют в своем составе оловоорганические соединения, относящиеся к 1 классу опасности.

В 80-х годах был разработан герметик ВИАТ для обеспечения адгезионной прочности герметика к поверхности изделия без применения адгезионных подслоев. В отличие от герметиков ВИКСИНТ У-1-18 и ВИКСИНТ У-2-28 в составе герметика ВИАТ используются компоненты с 3 классом опасности.

В 2000 году был разработан технологичный, нетоксичный, ремонтный герметик ВИКСИНТ У-20-99. Герметик представляет собой 2-х компонентную композицию холодной вулканизации с высокими эксплуатационными характеристиками:

- пониженные по сравнению с герметиком ВИКСИНТ У-2-28 плотность и вязкость;
- повышенная водо-, свето-, озоностойкость, грибостойкость;
- собственная адгезия к разнородным материалам;
- полное время вулканизации 48 ч, вместо 72 ч. для ранее разработанных герметиков.

В 2004 году герметик ВИКСИНТ У-20-99 прошел успешное опробование в системе остекления фонаря и кабины пилота и подтвердил возможность замены ранее используемых герметизирующих кремнийорганических материалов.

По проведенным аналитическим исследованиям использования кремнийорганических герметиков в системе остекления фонаря и кабины пилота был выбран перспективный, ремонтпригодный кремнийорганический герметик холодной вулканизации с ускоренным режимом вулканизации (до 48 ч) ВИКСИНТ У-20-99, имеющий собственную адгезию к разнородным материалам, не содержащий в своем составе токсичных компонентов, имеющий повышенные эксплуатационные характеристики и прошедший успешное опробование в системе остекления фонаря и кабины пилота.

Резины

Выбор резин для изготовления уплотнительных деталей остекления авиационной техники определяется условиями ее работы. Резины должны иметь не только высокий уровень таких показателей, как относительная остаточная деформация после сжатия и коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению, но и обеспечивать температурный режим эксплуатации техники с учетом ее назначения.

Температурный диапазон эксплуатации авиационной техники определяется высотой полета. Наряду с температурой, важнейшим фактором устойчивости эксплуатации деталей из эластомерных материалов является высокая стойкость к старению, т.е. к одновременному воздействию ультрафиолетового излучения и озона. Для авиационной техники, нижний температурный предел эксплуатации составляет порядка минус 40 – минус 50 °С.

Наиболее распространенной резиной для изготовления уплотнительных деталей авиационной техники является резина марки НО-68-1. Она представляет собой комбинацию бутадиен-нитрильного каучука СКН-18 и хлоропренового каучука. Детали из резины НО-68-1 работоспособны на воздухе в интервале температур от минус 55 °С до плюс 100 °С. Недостатком указанной резины является низкая стойкость к

озонному старению, что приводит к быстрому растрескиванию деталей из нее. Кроме того, в связи с тем, что каучук СКН-18 в последнее время заменен на БНКС-18, а производство хлоропреновых каучуков прекращено, стабильность и воспроизводимость ее технических характеристик не всегда удается достичь.

Для изготовления уплотнительных деталей представляют интерес также резины на основе этилен-пропиленовых каучуков. Это резины марок ИРП-1375, ИРП-1377. Резины за счет отсутствия двойных связей в основной цепи полимера обладают высокой стойкостью к озонному старению, что критически важно для авиационной техники. К недостаткам данных марок резин следует отнести высокую твердость, что затрудняет установку деталей в уплотнительный зазор.

Для обеспечения работоспособности самолетов необходимо использовать уплотнительные детали из резин, способные эксплуатироваться при температуре минус 60 °С. Таким условиям соответствуют резины на основе силоксановых каучуков. Они работоспособны в широком диапазоне температур. Это связано с высокой термостойкостью связи Si-O и ее подвижностью, что обеспечивает легкость вращения структурных элементов (сегментов) вокруг основной цепи полимера. Высокая морозостойкость силоксановых резин (в зависимости от марок каучука температура стеклования может достигать минус 130 °С) объясняется сочетанием подвижности молекулярной структуры основной цепи полимера и низкой скорости кристаллизации. Для изготовления уплотнительных деталей авиационной техники особый интерес представляет резина марки ИРП-1338. Она обладает достаточно высокими физико-механическими характеристиками по сравнению с силоксановыми резинами других марок. Это достигается за счет применения в составе данной резины специальной маточной смеси каучука с добавлением в качестве наполнителя аэросила А-300.

Заключение

Одной из важнейших задач, стоящих перед специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, является разработка полимерных материалов, функциональных и защитных покрытий, склеивающих и герметизирующих материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, отвечающих повышенным требованиям к работоспособности авиационной техники в условиях различных регионов.

Благодаря имеющимся в Институте уникальным технологиям и возможности проведения исследований в различных климатических зонах при комплексном воздействии различных факторов данная задача успешно решалась и решается в настоящее время.

Разработка отечественных материалов остекления и усовершенствование промышленных технологий их изготовления позволит обеспечить независимость Российской Федерации от зарубежных поставщиков.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России// Сб.науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки - основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.

УДК 678.744.3

Органические стекла для авиационного остекления

Мекалина И.В., к.т.н.; Орлова И.В.;

Кричевский Д.Д.; Попов А.А.

glass627@viam.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

Органические стекла в деталях остекления самолетов работают наряду с металлическими материалами как силовые конструкционные материалы в конструкциях на внешнем контуре самолета. Они должны удовлетворять требованиям высокой конструкционной прочности в широком диапазоне эксплуатационных температур, надежности и основному функциональному требованию – высокому светопропусканию без оптических искажений. На протяжении многих лет из органических полиметилметакрилатных (ПММА) оргстекло изготавливаются детали остекления практически всех самолетов и вертолетов. В настоящее время разработаны новые органические стекла СО-120С, АО-120С, ВОС-1, ВОС-2, ВОС-2АО, атмосферостойкий оптически прозрачный поликарбонат, электрообогреваемое птицестойкое остекление.

Ключевые слова:

органические стекла, поликарбонат, авиационные детали остекления, эксплуатация, электрообогрев, птицестойкость

Введение

Длительное время понятие авиационное стекло и органическое стекло были синонимами. Это объясняется тем, что впервые полиметилметакрилатное (ПММА) стекло было использовано для остекления кабин летательных аппаратов. Первое время оргстекло не было силовым конструкционным материалом. В связи с ростом скоростей и потолка полета самолетов, необходимости в герметичных кабинах требования к оргстеклам усложнились. В оргстеклах в процессе эксплуатации стали возникать большие напряжения от внутрикабинного избыточного давления, аэродинамических нагрузок и перепада температур. На современных самолетах максимальные внутренние напряжения возникают от эксплуатационного температурного перепада, локализуются в поверхностном слое и могут более чем на порядок превышать напряжения от внутрикабинного давления и аэродинамических нагрузок. Интервал рабочих температур расширился от -60 до +200 °С и более. Остекление стало типичным силовым элементом конструкции. Традиционные силикатные стекла не могли применяться для этих изделий из-за их хрупкости и большого веса.

Создание органических стекол для авиации.

Начиная с 40-х годов исследования и разработки по созданию органических стекол и промышленной технологии изготовления авиационного остекления проводились в тесной кооперации с опытно-конструкторскими бюро, предприятиями авиационной и химической промышленности, научно-исследовательскими институтами Академии наук, а также отраслевыми институтами высшего профессионального образования.

Коллективная работа специалистов отраслевых и академических институтов, ОКБ, заводов авиационной и химической промышленности позволила обосновать и реализовать идею преимущественного применения

акрилатных полимерных стекол. Авиационные органические стекла являются конструкционными неметаллическими материалами. Занимая от 80 до 100 % всей площади остекления, они призваны обеспечить необходимые прочностные характеристики изделия, обладая при этом высокими оптическими свойствами. Существенным вкладом в повышение надежности и ресурса органических стекол стало создание в НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ технологии их физической модификации – ориентацией вытяжкой выше температуры размягчения в области высокоэластического состояния. Ориентация значительно повышает характеристики пластичности оргстекла – в 2 раза возрастает ударная вязкость. Стекло становится малочувствительным к локальным повреждениям – царапинам, трещинам и пробоям. Ориентированное стекло марки АО-120, на основе ориентационной вытяжки полиметилметакрилатного стекла СО-120, до настоящего времени является основным материалом остекления всех отечественных самолетов и вертолетов.

Кроме того, были созданы материалы для работы оргстекла в составе конструкции остекления – клеи, герметики, крепежные ленты, резины, технологические материалы, шлифовальные и полировочные пасты.

Полиметилметакрилатные оргстекла марок СО-120А (59-е годы), АО-120 (65-е годы) и АО-120А (2001 г.) получили наиболее широкое применение [1–2].

Оргстекло СО-120А успешно применяется на самолетах и вертолетах.

Ориентированное оргстекло АО-120 в настоящее время является основным материалом для остекления отечественных самолетов.

Фторакрилатное органическое стекло Э-2 и СО-200 уже в 70-е годы прошлого века обеспечило работоспособность самых скоростных самолетов, эксплуатирующихся до настоящего времени [3–4].

Изделия остекления самолетов и вертолетов изготавливают из органических и силикатных стекол:

– на основе органических стекол изготавливают в основном крупногабаритные детали откидных и сдвижных частей фонаря самолетов, большая часть остекления гражданских вертолетов, детали иллюминаторов пассажирских и транспортных самолетов и др.;

– на основе многослойных силикатных стекол (склеенных между собой специальными полимерными пленками) изготавливают большинство электрообогревных лобовых стекол самолетов и вертолетов, бронезащитные и стекла со специальными покрытиями. Для изготовления многослойного остекления требуются склеивающие пленки (поливинилбутиральная, полиуретановая или этиленвинилацетатная).

Новые органические стекла

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ совместно с АО «НИИ полимеров» разработаны новые высококачественные полиметилметакрилатные оргстекла частично сшитой (редкосшитой) структуры марок СО-120С, АО-120С, СО-120СМ, АО-120СМ с кратковременной рабочей температурой при перепаде по толщине оргстекла до 160 °С и сополимерные оргстекла частично сшитой структуры марок ВОС-1, ВОС-2 и ВОС-2АО с кратковременной рабочей температурой при перепаде по толщине оргстекла до 200 °С, предназначенные для использования в теплонагруженных деталях остекления существующих и перспективных изделий АТ [5–6]. В настоящее время оргстекло ВОС-2 в ориентированном состоянии (ВОС-2АО) эксплуатируется в фарах подсвета крыла на изделии ИЛ-96-300.

Данные стекла превосходят серийные стекла СО-120А, АО-120 по показателю «серебростойкость», температуре эксплуатации и предназначены для их замены.

Новые оргстекла имеют высокие оптические показатели стабильные при тепловом, ультрафиолетовом и атмосферном старении.

При этом необходимо отметить, что новые модифицированные теплостойкие органические стекла ВОС-1, ВОС-2 и ВОС-2АО превосходят зарубежные аналоги марки Плексиглас GS 245 и GS 249 (фирмы Рем, Германия): по температуре стеклования на 15–30 °С и температуре эксплуатации при перепаде температур по толщине на 40–80 °С.

В неориентированном состоянии оргстекла выпускаются опытным заводом ФГУП «НИИ полимеров им. В.А. Каргина» по заявкам заводам и предприятий. Производство стекол в ориентированном состоянии освоено ООО «РОШИБУС».

Для создания ударо- и бронестойких композиций ВИАМ совместно с Институтом пластмасс в 2012–2015 годах проведена работа направленная на совершенствование научно-технологического задела и устранение дефицита в части создания атмосферостойкого оптически прозрачного поликарбоната, разработан новый оптически прозрачный поликарбонат марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 для изделий остекления авиационной техники, а также технология формования деталей остекления, позволяющая обеспечить максимальную температуру эксплуатации деталей до 150 °С (при одностороннем нагреве), повышение ударной вязкости в 20 раз по сравнению с аналогичными деталями из серийного оргстекла АО-120 [7].

Внедрение материала позволит снизить массу остекления ~ в 2 раза в сравнении с силикатным стеклом; создать ударостойкие элементы остекления (в том числе двойной кривизны) авиационной техники и средств защиты летчика, тем самым повысит конкурентоспособность отечественной авиационной промышленности на мировом рынке, а также обеспечит импортозамещение материала в стране.

Совместно ОНПП «Технологией» и ГНИИХТЭОС разработана технология получения птицестойкого слоистого абразивостойкого

полимерного остекления с интегрированным электрообогреваемым элементом криволинейной формы: внешний слой выполнен из оргстекла АО-120СМ, а внутренний представляет собой электрообогреваемый элемент из поликарбоната с нанесенным на выпуклую поверхность электропроводящим покрытием и токоподводами.

Изготовлена типовая деталь лобового остекления вертолета и исследована ее птицестойкость (ударная стойкость). Установлено, что после удара птицы изделие сохранило свою целостность, таким образом, подтверждая высокую ударную прочность разработанной композиции.

Кроме того, проведены комплексные исследования оптических и физико-механических свойств образцов из типовой детали остекления вертолета из абразивостойкого, обогреваемого органического слоистого материала. Аналога отечественного органического обогреваемого остекления нет.

Применение слоистого полимерного материала с интегрированным электрообогреваемым элементом для деталей остекления вертолетов позволит:

- повысить безопасность полетов за счет исключения таких негативных явлений как запотевание и обледенение полимерных деталей остекления кабины вертолета;
- в 2 раза снизить вес детали остекления на основе полимерных материалов по сравнению с силикатным остеклением;
- увеличить в 1,5–2 раза ресурс работы обогреваемых деталей остекления вертолетов на основе полимерных материалов;
- обеспечить птицестойкость деталей остекления за счет создания ударостойкой композиции.

Заключение

Проведена паспортизация новых оргстекол, разработаны технологии ориентации, формования, изготовления деталей остекления на основе новых оргстекол, выпущена нормативная и технологическая документация.

В перспективе актуально проведение работ по разработке комплекса материалов остекления на основе акрилатных, поликарбонатных полимерных стекол, слоистых и гетерогенных материалов с заданными оптико-физическими и функциональными свойствами, высокой надежностью и климатической стойкостью для пассажирской и специальной авиационной техники.

Список литературы

1. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло – М. Химия. 1981. 215 с.
2. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. – М.: ЦИПКК АП, 1997. – 260 с.
3. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Айзатулина М.К., Исаенкова Ю.А. История создания материалов самолетного остекления и полимерных материалов со специальными свойствами (к 75-летию лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 3 (48). С. 81–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-81-86.
4. Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Богатов В.А. Акрилатные высокотемпературные органические стекла. Опыт применения. Перспективы // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 8. С. 22–24.
5. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Климова С.Ф., Богатов В.А. Новые «серебростойкие» органические стекла // Авиационные материалы и

технологии. 2012. № 4. С. 45–48.

6. Богатов В.А., Тригуб Т.С., Мекалина И.В., Айзатулина М.К. Оценка эксплуатационных характеристик новых теплостойких органических стекол ВОС-1 и ВОС-2 //Авиационные материалы и технологии. 2010. № 1. С. 21–26.

7. Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Фролков Ю.А., Исаенкова Ю.А. Листовой атмосферостойкий светопрозрачный поликарбонат. Новый материал авиационного остекления // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. № 4. С. 28–33.

УДК 678

Герметизирующие материалы для элементов остекления авиационной техники

Макущенко И.С.; Смирнов Д.Н.;

Вахрушева Я.А.; Козлов И.А., к.т.н.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

Представлены исследования эксплуатационных характеристик образцов полисульфидных герметиков У-30МЭС-5НТа жгутовой и ВЭР-1, кремнийорганического герметика У-20-99 с образцами органических стекол, поликарбоната и силикатного стекла после воздействия фактов, имитирующих эксплуатационные.

Ключевые слова:

герметизирующие материалы, полисульфидные герметики, органические стекла

В авиастроении применяется комплексный подход к решению проблем остекления. Применение силикатного и органических стекол, а также слоистых материалов на их основе в совокупности с герметизирующими материалами обеспечивает надежную эксплуатацию элементов изделий.

Выбор герметизирующих составов, обеспечивающих надежную эксплуатацию элементов остекления, является одним из важных моментов при производстве авиационной техники. Полисульфидные и кремнийорганические герметики обладают комплексом деформационно-прочностных, топливостойких, теплофизических свойств, благодаря которым нашли широкое применение в производстве авиационной техники, в том числе для герметизации элементов остекления кабины пилота.

Полисульфидные герметики занимают особое место, поскольку создают непроницаемость в соединениях, подверженных статическим или динамическим деформациям растяжения и сжатия в условиях большого перепада температур, при воздействии растворителей и агрессивных сред. Полисульфидные герметики хорошо переносят воздействие отрицательных температур (до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), но разрушаются при повышенных (более $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) температурах.

Полисульфидные герметики устойчивы к действию многих агрессивных сред (масел, нефтяных топлив, кислот, щелочей), озона, солнечного света, радиации, а также обладают высокой газонепроницаемостью в отличие от других герметизирующих материалов.

К недостаткам полисульфидных герметиков следует отнести их относительно низкую прочность, ползучесть под низкой нагрузкой (хладотекучесть) и низкое сопротивление действию повышенных температур.

Полисульфидные герметики отверждаются при комнатной температуре и достигают полной вулканизации через 2-7 дней.

В полисульфидных герметиках, в отличие от многих других, как правило, не используется растворитель, что обеспечивает их низкую усадку после вулканизации и экологичность нанесения. Среди отечественных разработок полисульфидных герметиков наиболее зарекомендовали себя марки ВЭР-1 или У-30МЭС-5НТ [1-5].

Герметик У-30МЭС-5НТ выпускается в трех модификациях с жизнеспособностью от 2 до 4 часов (марка а), от 6 до 10 часов (марка б) и от 10 до 12 часов (марка в).

Для тех случаев, когда требуется быстрая вулканизация и более высокие механические и адгезионные свойства, применяется герметик ВЭР-1. Он имеет высокую механическую (2,5–3,5 МПа) и адгезионную прочность (не менее 2,5 кН/м), в том числе от ПКМ, в сочетании с когезионным характером отслаивания. Полная вулканизация ВЭР-1 достигается за 48 часов. При этом жизнеспособность герметика ВЭР-1 составляет от 1 до 2 часов, что позволяет использовать данный материал в качестве ремонтного герметика в полевых условиях.

Для внутренней герметизации органических стекол для фонаря, кабины пилота и светотехнического оборудования авиационной техники широко применяются кремнийорганические герметики холодной вулканизации. Кремнийорганические герметики позволяют обеспечить одновременно герметичность и прочное соединение деталей из материалов, имеющих различный температурный коэффициент линейного термического расширения.

Герметик марки ВИКСИНТ У-20-99 зарекомендовал себя как технологичный, нетоксичный, ремонтный герметик с высокими эксплуатационными характеристиками:

– повышенная водо-, свето-, озоностойкость, грибостойкость;

- собственная адгезия к разнородным материалам;
- полное время вулканизации 48 ч, вместо 72 ч для ранее разработанных герметиков [6–10].

Органические стекла на основе полиметилметакрилата (ПММА) являются основным конструкционным материалом для остекления летательных аппаратов, обладают уникальным комплексом свойств (прозрачность, ударостойкость, низкая удельная масса, атмосферостойкость), обеспечивающим их успешную эксплуатацию в нашей стране уже в течение более полувека.

Ориентированное оргстекло АО-120 линейного строения является одним из основных материалов остекления всех отечественных самолетов и вертолетов.

Оргстекло может быть рекомендовано к эксплуатации в интервале температур (от -60 до +80 °С) при полном прогреве.

Ориентация значительно повышает характеристики пластичности органического стекла – в 2 раза возрастает ударная вязкость, стекло становится малочувствительным к локальным повреждениям – царапинам, трещинам и пробоям. Ориентированное оргстекло обладает повышенной стойкостью к воздействию эксплуатационных факторов (тепловые воздействия, влага, ультрафиолет). Ориентированные оргстекла в 2 раза превосходят по времени эксплуатации неориентированные стекла.

Поликарбонат Lexan FMR5XT импортного производства повышает ударостойкость, птицестойкость, обеспечить безосколочность при ударе, снижает вес композиции в сравнении с силикатным стеклом.

Силикатное стекло широко применяемый материал, который имеет высокие значения оптических свойств.

В докладе представлены исследования эксплуатационных характеристик образцов полисульфидных герметиков У-30МЭС-5НТа жгутовой и ВЭР-1, кремнийорганического герметика У-20-99 с образцами

органических стекол, поликарбоната и силикатного стекла после воздействия фактов, имитирующих эксплуатационные, такие как воздействия гидрофобизирующей жидкости.

Материалы и методы

Образцы ориентированного оргстекла АО-120 по ТУ 2216-005-25558743-2001.

Образцы силикатного стекла ГОСТ 111-2014.

Образцы поликарбоната Lexan FMR5XT импортного производства.

Образцы полисульфидного герметика У-30МЭС-5НТа по ТУ 1-595-28-696-2003 для испытаний готовили по следующему режиму вулканизации: термостатирование в течение 24 ч при температуре 25 °С и 50 % влажности, затем прогрев при 70 °С в течение 24 ч.

Образцы полисульфидного герметика ВЭР-1 по ТУ 1-595-28-1732-2018 для испытаний готовили по следующему режиму вулканизации: термостатирование в течение 48 ч при температуре 25 °С и 50 % влажности.

Образцы кремнийорганического герметика ВИКСИНТ У-20-99 по ТУ 1-595-53-614-2000 готовили по следующему режиму вулканизации: выдержка при температуре от 15 до 30 °С в течение 48 ч.

Условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве проводили по ГОСТ 21751-76, прочность связи (адгезии) при отслаивании проводили по ГОСТ 21981-76.

По ГОСТ 12020-2018 проводили исследование герметиков У-30МЭС-5НТа и ВЭР-1 после набухания и облива гидрофобизирующей жидкостью Le Bozec Filtration&Systems.

По ГОСТ 28209-89 проводили исследование герметика ВИКСИНТ У-20-99 после воздействия температуры 85 °С в течение 100 ч проводили по ГОСТ 28209-89.

По ГОСТ 28209-89 проводили исследование герметика ВИКСИНТ У-20-99 после термоциклирования по режимам:

- 1 режим – 5 циклов при температурах от минус 75 до 85 °С (выдержка при минимальной и максимальной температуре в течение 3 ч);
- 2 режим – 20 циклов при температурах от минус 60 до 85 °С (выдержка при минимальной и максимальной температуре в течение 3 ч) [11–16].

Результаты

Проведено исследование физико-механических свойств герметиков У-30МЭС-5НТа (ГШ), ВЭР-1 и ВИКСИНТ У-20-99 (условная прочность в момент разрыва, относительное удлинение в момент разрыва, остаточное удлинение после разрыва) в исходном состоянии при 20 °С. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства герметиков У-30МЭС-5НТа (ГШ), ВЭР-1 и ВИКСИНТ У-20-99 в исходном состоянии

Марка герметика	Условная прочность, МПа	Относительное удлинение, %
ВЭР-1	2,6	291
	2,6÷2,7	256÷341
У-30МЭС-5НТа	1,9	436
	1,9÷2,0	419÷443
ВИКСИНТ У-20-99	2,7	206
	2,6÷2,9	190÷214

В результате проведенных исследований установлено, что герметики У-30МЭС-5НТ, ВЭР-1 и ВИКСИНТ У-20-99 соответствуют требованиям технических условий по физико-механическим показателям.

Определена прочность связи при отслаивании образцов герметиков У-30МЭС-5НТа, ВЭР-1 и ВИКСИНТ У-20-99 от подложек из зашкуренного силикатного стекла (с применением подслоя и без него) в исходном состоянии при температуре 20 °С. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2

Прочность связи при отслаивании (адгезия) герметиков У-30МЭС-5НТа и ВЭР-1 от силикатного стекла в исходном состоянии при 20 °С

Марка герметика	Прочность связи при отслаивании (адгезия) от силикатного стекла, кН/м	Характер разрушения образца
ВЭР-1 с подслоем П-9	$\frac{2,5}{2,3 \div 2,8}$	СГ
ВЭР-1 без подслоя	$\frac{4,1}{3,2 \div 4,6}$	СГ
У-30МЭС-5НТа с подслоем П-9	$\frac{2,8}{2,5 \div 3,2}$	СГ
У-30МЭС-5НТа без подслоя	$\frac{3,4}{3,2 \div 3,5}$	СГ

Из полученных результатов установлено, что полисульфидные герметики в исходном состоянии с подслоем и без подслоя обладают стабильной адгезией к силикатному стеклу.

Исследована прочность связи при отслаивании от органического стекла АО-120 образцов герметика ВИКСИНТ У-20-99 в исходном состоянии при температуре 20 °С. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3

Прочность связи герметика ВИКСИНТ У-20-99 при отслаивании от органического стекла АО-120 в исходном состоянии при температуре 20 °С

Материал, обработка	Прочность связи при отслаивании (адгезия) герметика ВИКСИНТ У-20-99 от стекла, кН/м	Характер разрушения образца
Органическое стекло АО-120 без обработки	0	ГМ
Органическое стекло АО-120 с подслоем П-11	0	ГМ
Органическое стекло АО-120 зашкуренное	$\frac{0,22}{0,21 \div 0,23}$	ГМ
Органическое стекло АО-120 зашкуренное с подслоем П-11	$\frac{1,25}{1,18 \div 1,30}$	СГ

Из полученных результатов установлено, что для получения стабильной адгезии герметика ВИКСИНТ У-20-99 к поверхности органического стекла, его необходимо сначала зашкурить, а после нанести тонким слоем подслоем П-11.

Исследовались физико-механические и адгезионные характеристики образцов герметиков У-30МЭС-5НТ и ВЭР-1 после облива жидкостью гидрофобизирующей фирмы Le Bozec Filtration&Systems. Результаты испытаний приведены на рисунках 1–3.

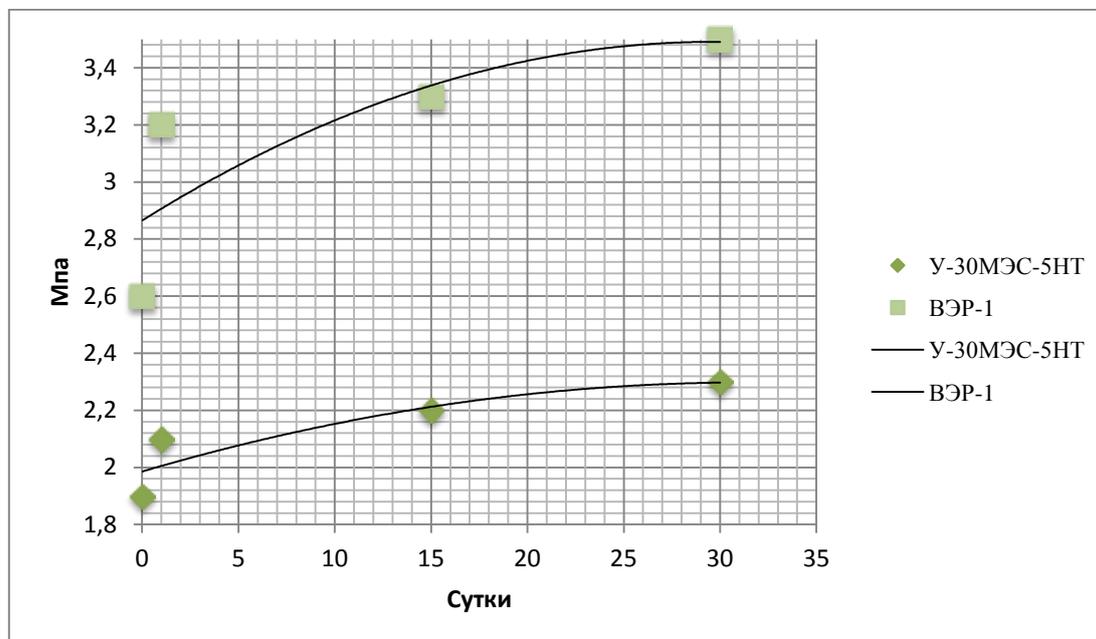


Рис. 1 – Условная прочность в момент разрыва герметика У-30МЭС-5НТ и ВЭР-1 после облива гидрофобизирующей жидкостью в течение 30 суток

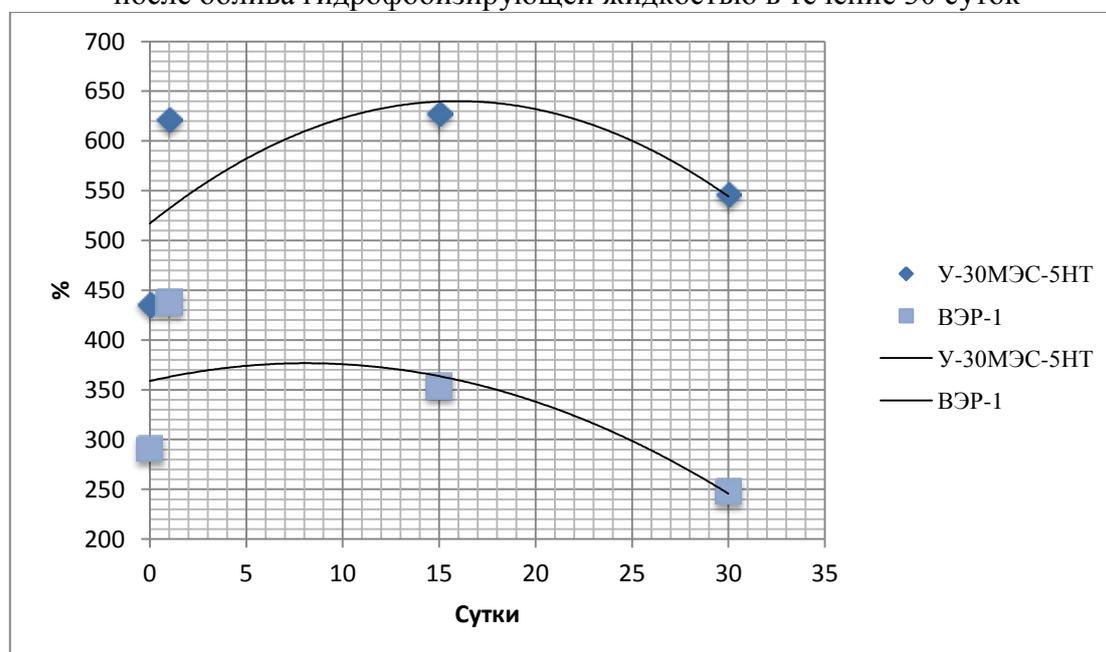


Рис. 2 – Относительное удлинение в момент разрыва герметика У-30МЭС-5НТ и ВЭР-1 после облива гидрофобизирующей жидкостью в течение 30 суток

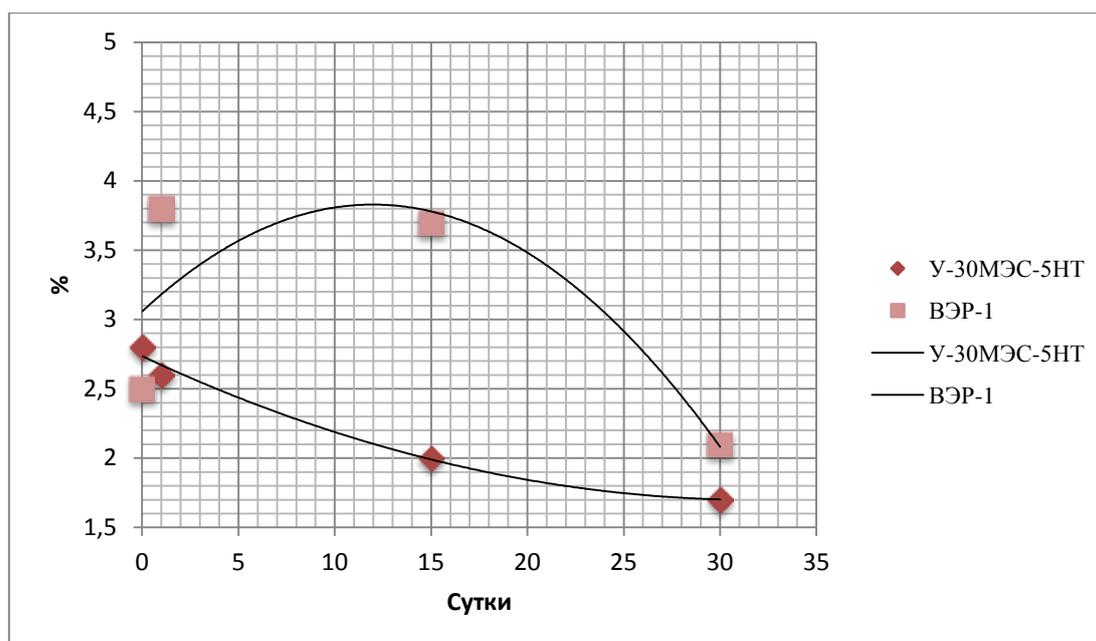


Рис. 3 – Прочность связи при отслаивании герметика У-30МЭС-5НТ и ВЭР-1 от силикатного стекла после облива гидрофобизирующей жидкостью в течение 30 суток

Из результатов исследований следует, что герметики ВЭР-1 и У-30МЭС-5НТ сохраняют физико-механические свойства после облива гидрофобизирующей жидкостью Le Vozec Filtration&Systems. Адгезионные свойства после облива гидрофобизирующей жидкостью герметика ВЭР-1 сохраняются на допустимом уровне с условно-когезионным характером разрушения, а адгезия герметика У-30МЭС-5НТ значительно ухудшается, происходит недопустимое отслаивание от силикатного стекла.

Проведено исследование набухания герметиков У-30МЭС-5НТ и ВЭР-1 после выдержки в гидрофобизирующей жидкости Le Vozec Filtration&Systems в течение 30 суток с промежуточным съемом через 1, 5, 10 и 20 суток. Результаты испытаний приведены на рисунке 4.

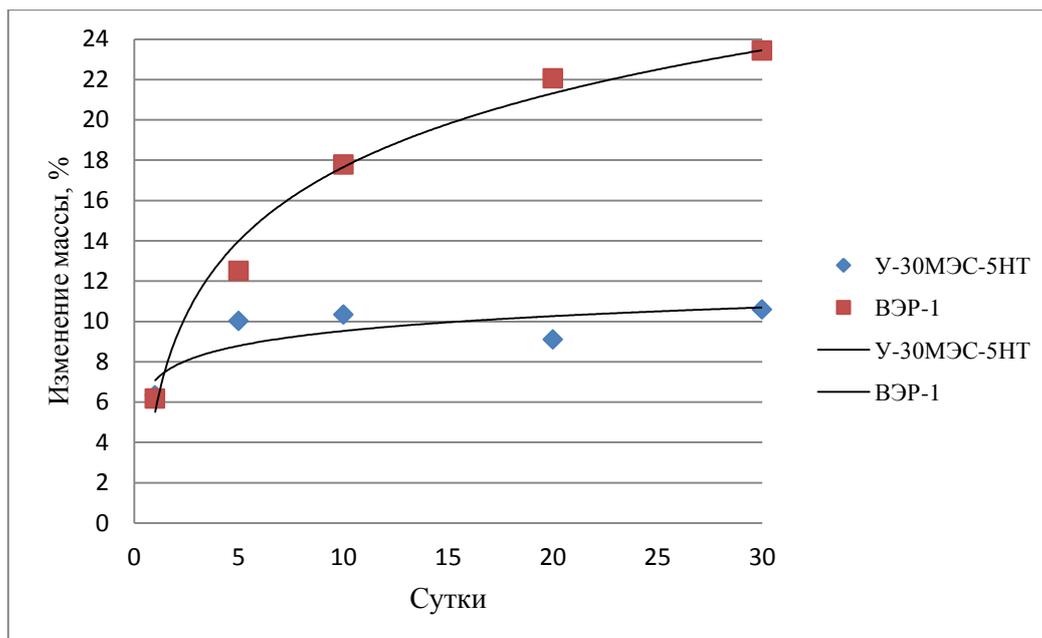


Рис. 4 – Изменение массы герметиков У-30МЭС-5НТ и ВЭР-1 в среде гидрофобизирующей жидкости Le Bozec Filtration&Systems

Установлено, что изменение массы в среде гидрофобизирующей жидкости Le Bozec Filtration&Systems составило:

- для герметика У-30МЭС-5НТ не более 11 %;
- для герметика ВЭР-1 не более 24 %.

По результатам исследования можно сделать вывод, что оба герметика набухают в среде гидрофобизирующей жидкости.

Исследована прочность связи при отслаивании от органического стекла АО-120 образцов герметика У-20-99 в исходном состоянии при температуре 20 °С. Результаты испытаний приведены в таблице .

Проведены исследования физико-механических характеристик (условная прочность в момент разрыва, относительное удлинение в момент разрыва, остаточное удлинение после разрыва) образцов герметика ВИКСИНТ У-20-99 после воздействия температуры 85 °С в течение 100 ч. Результаты исследования приведены на рисунке 5.

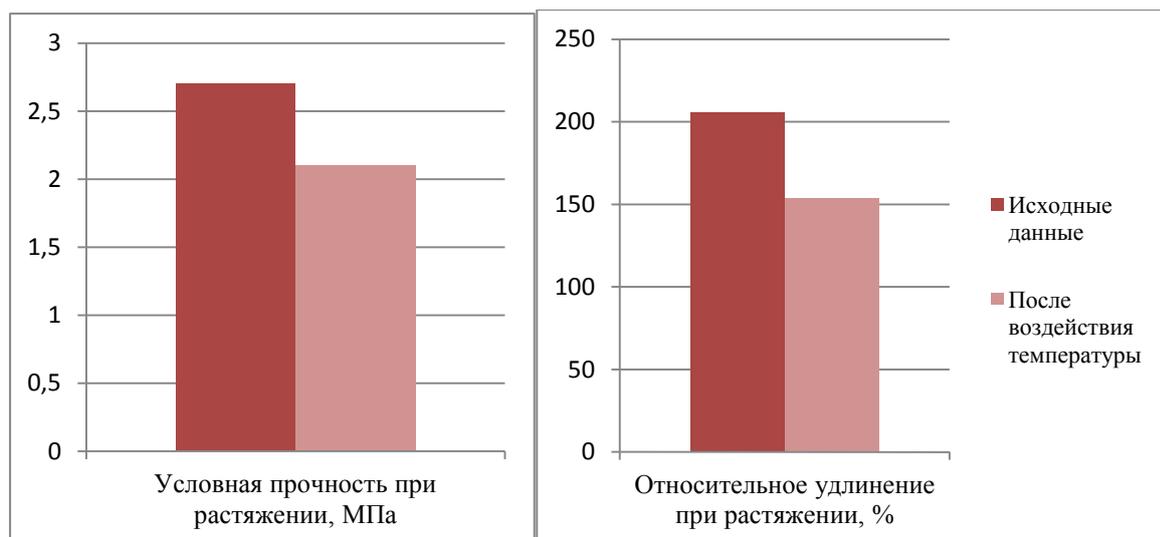


Рис. 5 – Физико-механические свойства герметика ВИКСИНТ У-20-99 после воздействия температуры 85 °С в течение 100 ч

Установлено, что после воздействия температуры 85 °С в течение 100 часов на образцы герметика ВИКСИНТ У-20-99:

- условная прочность при растяжении уменьшилась на 13,7 %;
- относительное удлинение при растяжении уменьшилось на 25 %.

Исследования показали, что выдержка образцов кремнийорганического герметика ВИКСИНТ У-20-99 при температуре 85 °С в течение 100 часов не оказывает отрицательного воздействия на его механические свойства.

Определена прочность связи при отслаивании образцов герметика ВИКСИНТ У-20-99 от силикатного стекла, поликарбонатного стекла с абразивостойким покрытием, органического стекла АО-120 после воздействия температуры 85 °С в течение 100 ч. Результаты исследования приведены на рисунке 6.

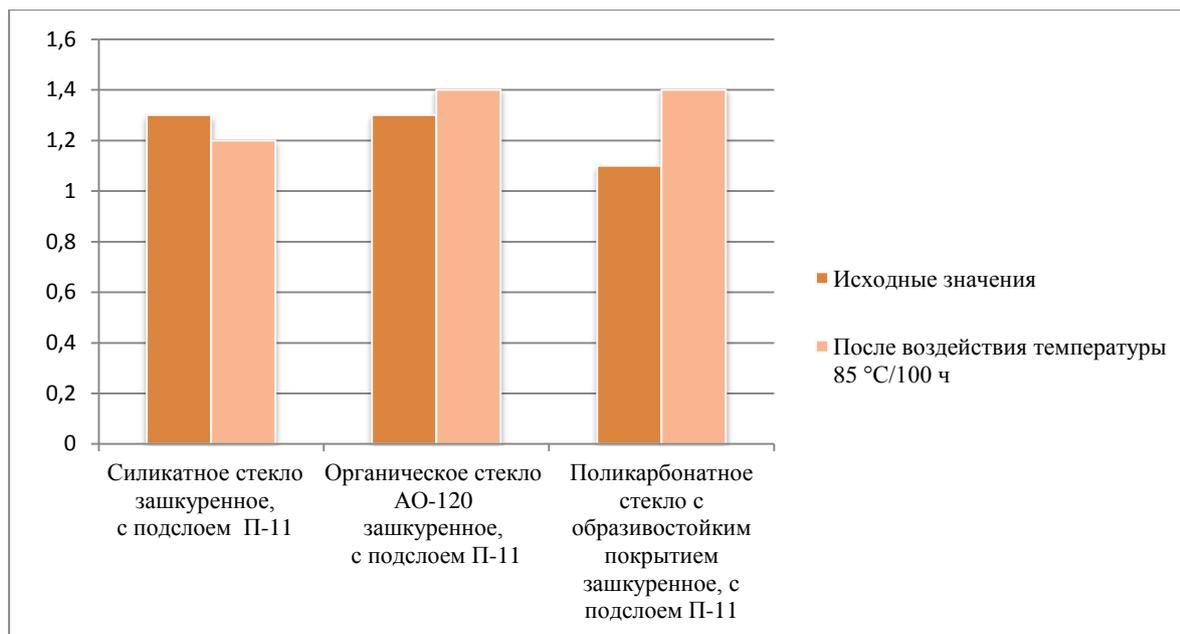


Рис. 6 – Прочность связи (адгезия) при отслаивании герметика ВИКСИНТ У-20-99 от различных стекол после воздействия температуры 85 °С в течение 100 ч

Установлено, что после воздействия температуры 85 °С в течение 100 ч:

– прочность связи герметика ВИКСИНТ У-20-99 при отслаивании от силикатного зашкуренного стекла с использованием подслоя П-11 и от органического зашкуренного стекла АО-120 с использованием подслоя П-11 практически не изменилась;

– прочность связи герметика ВИКСИНТ У-20-99 при отслаивании от поликарбонатного стекла с абразивостойким покрытием, зашкуренного с использованием подслоя П-11, повысилась на 27 %.

Исследования показали, что выдержка образцов кремнийорганического герметика ВИКСИНТ У-20-99 при температуре 85 °С в течение 100 часов не оказывает отрицательного воздействия на его механические свойства герметика.

Проведены исследования физико-механических характеристик (условная прочность в момент разрыва, относительное удлинение в момент разрыва, остаточное удлинение после разрыва) образцов герметика

ВИКСИНТ У-20-99 после термоциклирования. Для проведения испытаний выбраны следующие режимы термоциклирования:

- 1 режим – 5 циклов при температурах от минус 75 до 85 °С (выдержка при минимальной и максимальной температуре в течение 3 ч);
- 2 режим – 20 циклов при температурах от минус 60 до 85 °С (выдержка при минимальной и максимальной температуре в течение 3 ч).

Результаты исследования приведены на рисунке 7.

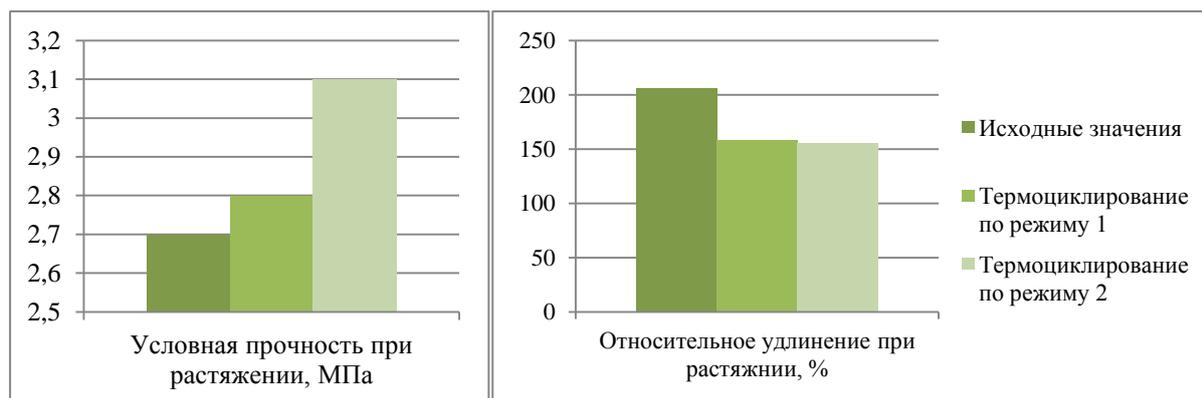


Рис. 7 – Физико-механические свойства герметика ВИКСИНТ У-20-99 после термоциклирования

В результате проведенных исследований установлено, что:

- условная прочность при растяжении герметика ВИКСИНТ У-20-99 после термоциклирования по режиму 1 увеличилась на 4 %, а по режиму 2 на 15 %;
- относительное удлинение после термоциклирования по режиму 1 и 2 снизилось на 23 %.

Исследования показали, что воздействие циклических температур не оказывает отрицательного воздействия на механические свойства герметика, которые остаются на высоком уровне, соответствующем эластичным композициям.

Проведены исследования прочности связи при отслаивании образцов герметика ВИКСИНТ У-20-99 от различных стекол после термоциклирования. Результаты исследования приведены на рисунке 8.

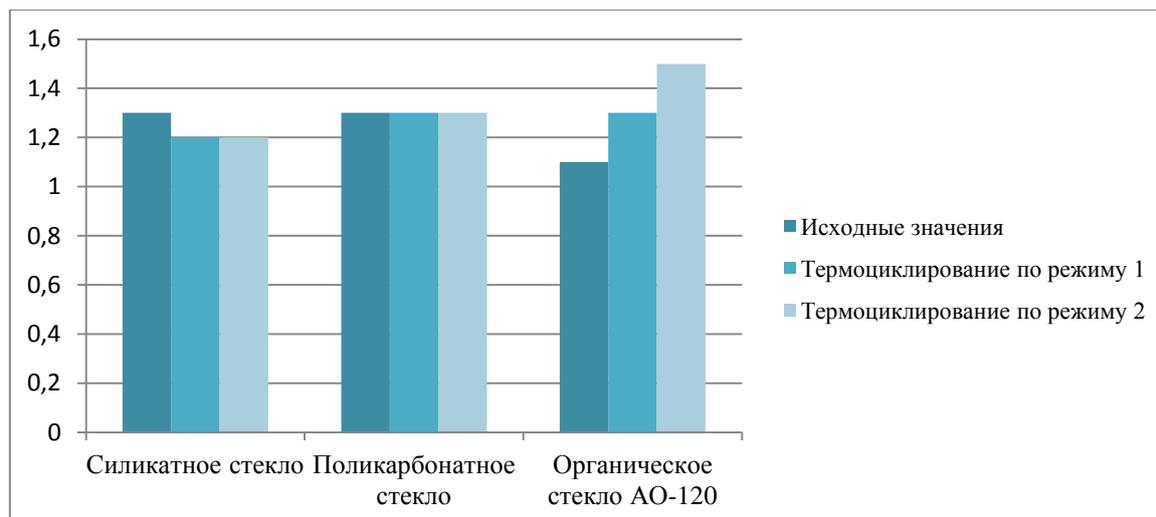


Рис. 8 – Прочность связи (адгезия) герметика ВИКСИНТ У-20-99 при отслаивании от различных стекол после термоциклирования

Установлено, что:

– прочность связи герметика ВИКСИНТ У-20-99 при отслаивании от силикатного зашкуренного стекла после термоциклирования по режимам 1 и 2 снизилась на 8 % по сравнению с исходной;

– прочность связи герметика ВИКСИНТ У-20-99 при отслаивании от поликарбонатного стекла с абразивостойким покрытием по обоим режимам не изменилась;

– прочность связи герметика ВИКСИНТ У-20-99 при отслаивании от органического стекла АО-120 на режиме 1 увеличилась на 18 %, а по режиму 2 – на 36 %.

Исследования показали, что воздействие циклических температур не влияет на адгезионные свойства герметика ВИКСИНТ У-20-99.

Заключение

1. Исследована возможность применения полисульфидных герметиков марок ВЭР-1 и У-30МЭС-5НТ и кремнийорганического герметика ВИКСИНТ У-20-99 для герметизации элементов остекления авиационной техники.

2. Установлено, что герметики ВЭР-1 и У-30МЭС-5НТа сохраняют физико-механические свойства после облива гидрофобизирующей жидкостью Le Bozec Filtration&Systems. Адгезионные свойства после облива гидрофобизирующей жидкостью герметика ВЭР-1 сохраняются на допустимом уровне с условно-когезионным характером разрушения, а адгезия герметика У-30МЭС-5НТа значительно ухудшается, происходит недопустимое отслаивание от силикатного стекла. Оба герметика набухают в среде гидрофобизирующей жидкости, при этом набухание герметика У-30МЭС-5НТа меньше набухания герметика ВЭР-1 в 2 раза.

3. Герметик ВИКСИНТ У-20-99 имеет высокие физико-механические показатели, как в исходном состоянии, так и после воздействия температуры. Герметик ВИКСИНТ У-20-99 с применением подслоя П-11 имеет стабильные показатели адгезионной прочности при отрыве от всех образцов зашкуренных стекол (силикатное, органическое АО 120 и поликарбонатное с абразивостойким покрытием) как в исходном состоянии, так и после воздействия температуры.

Список литературы

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

2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.

3. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. Influence of significant factors // Russian metallurgy (Metally). 2020. Vol. 2020. No. 4. P. 364–372.

4. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. СПб.: Профессия, 2006. С. 33–346.

5. Савенкова А.В., Тихонова И.В., Требукова Е.А. Тепломорозостойкие герметики // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ, 1994. С. 432–439.

6. Краснов Л.Л., Кирина З.В., Венедиктова М.А., Брык Я.А. Опробование ленточного герметика для герметизации съемных конструктивных элементов, работоспособных при температурах от -60 до +180°C // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 3. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 28.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-53-60.

7. Каблов Е.Н. Материалы для «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. Спецвыпуск S2. С. 3–9.

8. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.

9. Хакимуллин Ю.Н., Губайдуллин Л.Ю. Современные подходы к получению отверждающихся герметиков // Вторые Кирпичниковские чтения, пленарные доклады. Казань. 2001. С. 63–68.

10. Старцев В.О., Славин А.В. Стойкость углепластиков и стеклопластиков на основе расплавных связующих к воздействию умеренно холодного и умеренно теплого климата // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. № 6. Ст. 12. URL: <http://www.viam->

works.ru (дата обращения 28.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-114-126.

11. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики: справочник. СПб.: Профессионал, 2008. 589 с.

12. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Еськов А.А., Лебедева Т.А. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов // Лакокрасочные материалы и их применение, 2016. № 6. С. 32–35.

13. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.

14. Лабутин А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков. Л.: Химия, 1982. С. 203–212

15. Зайцева Е.И., Донской А.А. Новые полисульфидные герметики для авиационной промышленности // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. № 3. С. 18–23

16. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.

УДК 678

Состояние вопроса в области разработки клеев для склеивания различных стекол

Петрова А.П., д.т.н.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

Рассмотрены свойства клеев, используемых для авиационного остекления (органические стекла), клеев для склеивания органических стекол в других отраслях промышленности, склеивания неорганических стекол. Приводятся сведения по оптическим клеям и их разработчикам.

Ключевые слова:

клей, остекление, оптический клей, клей-герметик, триплекс

Введение

XXI век, по мнению зарубежных ученых, является веком клеев, а склеивание – технологией XXI века. Это относится и к клеям для склеивания различных стекол. Различные типы стекол широко используются в различных отраслях промышленности и народного хозяйства в больших количествах, и их ежегодный объем производства лишь незначительно уступает алюминию. В качестве примера можно привести остекление различных типов летательных аппаратов, для которого используют органическое стекло или триплекс.

Особым направлением работ является создание оптических клеев. Оптические клеи находят применение в таких важных областях, как создание оптоэлектронной техники, в волоконных оптических средствах передачи информации и другой приборной технике. Основным требованием, предъявляемым к таким клеям, является высокое светопропускание в видимой области спектра или в диапазоне длины волн, которые использует оптоэлектронное устройство, при этом высокий уровень пропускания света должен сохраняться в условиях эксплуатации приборов [1]. Общее требование для всех оптических клеев: для максимального пропускания световых лучей содержание примесей в сырье не должно превышать 10^{-2} %.

До 80 % поверхности современного административного здания может приходиться на стеклянные панели, стекло используют в окнах автомобилей, контейнерах, подводном и вакуумном оборудовании и другом оборудовании для чего используют в основном типы неорганического стекла, основным компонентом для получения которого является диоксид кремния (SiO_2). Применение клеев является, как правило, необходимым для использования стекол в конструкциях транспортных средств.

1. Клей для авиационного остекления

В течение длительного времени для авиационного остекления применяют полиуретановый клей ПУ-2А (ТУ 1-595-12-1805-2019, ПИ 1.2.339-2019). Он представляет собой пастообразную массу белого цвета. Готовится из отдельных компонентов непосредственно перед применением. Жизнеспособность готового к применению клея составляет 3 часа. Отверждение клея проходит при комнатной температуре в течение 24 часов, ускоренный режим отверждения 100–110 °С в течение 4 часов, давление при склеивании составляет 0,2–0,3 МПа. Клей не содержит в своем составе наполнителей. Назначение клея – склеивание оргстекла марок СО-95, СО-120, СО-140, АО-120, а также оргстекла тех же марок с лентами из капронового и лавсанового волокна [2, 3 с. 139] в составе остекления летательных аппаратов. Свойства клеевых соединений при сдвиге приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства клеевых соединений
различных органических стекол на клее ПУ-2А

Склеиваемые материалы	Прочность при сдвиге, МПа, при температуре испытания, °С	
	20	60
Сплав Д16-АГ (Ан. Окс. Нехр.)	9,0	-
Органическое стекло СО-95	11,5	110
Органическое стекло СО-120	13,5	9,5
Органическое стекло СО-120 + капроновая лента	10,0*	9,5*
* Испытано по ПИ 1.2.515-2005		

Для эксплуатации клеевых соединений при более высоких температурах рекомендовано применение фенолокаучукового клея ВК-25С (ОСТ 1-90281-79, ПИ 1.2.315-89). Клей готовится на месте потребления из отдельных компонентов непосредственно перед применением. Жизнеспособность готового клея составляет 6–8 часов. Интервал рабочих температур клеевых соединений от – 60 °С до 150 °С. склеивание клеем ВК-25С проводят при температуре 135–140 °С и давлении 0,3 МПа в

течение 5 часов. Клей рекомендован для склеивания органических стекол марок Э-2, СО-200 с лавсановой и фенилоновой лентами при изготовлении деталей остекления самолетов. Прочность клеевых соединений стекло Э-2 + лавсановая лента при условном сдвиге составляет 2 и 0,7 МПа при температурах испытаний 20 и 150 °С соответственно [2–4]. Контакт с клеем не вызывает образования серебра на поверхности органических стекол.

В табл. 2 приведены данные по прочности клеевых соединений органического стекла СО-200 с фениловой лентой ЛФТ после воздействия различных факторов, в табл. 3 – по влиянию клея ВК-25С на прочность и серебростойкость органического стекла.

Таблица 2

Прочность при сдвиге клеевых соединений органического стекла СО-200 с фенилоновой лентой ЛФТ после воздействия различных факторов

Условия экспозиции		τ_v , МПа, при температуре, °С		
фактор	продолжительность	-60	20	180
В исходном состоянии		18,5	19,5	7,0
При температуре 180 °С	500 ч	13,5	20,0	14,5
При температуре от -60 °С до 150 °С	30 циклов*	16,5	25,0	13,0
В камере тропического климата	2 мес	15,0	14,0	7,0
Режим цикла: при 150 °С, 3 ч + при - 60 °С, 3 ч + при 25 °С, 18 ч				

Таблица 3

Влияние клея ВК-25С на прочность органических стекол и их серебростойкость

Органическое стекло	Состояние стекла	Предел прочности при растяжении при 20 °С, Мпа	Серебростойкость стекла
СО-200	В исходном состоянии	84,0	Серебростойкое
	С клеем ВК-25С	84,0	
Э-2	В исходном состоянии	76,0	Серебростойкое
	С клеем ВК-25С	84,0	

Для склеивания оргстекла использовали клей ВК-14. Клей ВК-14 представляет собой композицию на основе акрилата. Это прозрачная жидкость от белого до слабо-розового цвета. Поставляется в готовом для применения виде. Срок хранения составляет 12 мес. Интервал рабочих

температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отверждение проходит при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20-24 ч или при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 4-5 ч. Рекомендован для склеивания органических стекол марки СО (СО-95, СО-120, СО-140, АО-120) и органического стекла Э-2. Клей обеспечивает получение прозрачного бесцветного соединения органического стекла; не снижает его прочности и не вызывает «серебра». Клеевые соединения оргстекла имеют прочности при сдвиге 30; 8 и 4,5 МПа при температуре 20, 60 и $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. При введении в состав клея ВК-14 красителя получают маркировочный состав для нанесения надписей на органическом стекле [2].

При получении слоистого органического остекления (триплекса) криволинейной формы из оргстекла АО-120СМ для склеивания отдельных слоев применяют термопластичную полиуретановую пленку Dureflex А4700 (Covestro, Германия) способом автоклавного формования. Толщина пленки может быть от 0,38 до 1,27 мм [5].

Для склеивания вулканизированной кремний органической резины СИЛ-35 в составе системы разрушения СР-130 к поверхности органического стекла СО-120 в откидной части фонаря самолетов рекомендован клей ВКР-86 (ТУ 1-595-14-735-2009) с подслоем П-42. Интервал рабочих температур клеевых соединений от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$. прочность клеевых соединений при отслаивании составляет 3,2 кН/м, 3,6 кН/м, 2,8 кН/м соответственно при температурах 20, 60 и $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6].

2. Склеивание органического стекла

Для склеивания органического стекла широко применяют клеи на основе акрилатов. НИИ Полимеров им. Каргина разработана акриловая двухкомпонентная клеевая композиция, предназначенная для склеивания блоков органического стекла. Она представляет собой раствор полиметилметакрилата (ПММА) в метилметакрилате, содержит целевые добавки (сшивающие агенты, активатор и др.). Склеивание листов

авиационного оргстекла марки СО-120СМ (толщина от 10 до 24 мм) встык после выдержки в течение 48 часов обеспечило прочность клеевого соединения на уровне 50–60 МПа. В склеенных блоках оргстекла прочность сдвига при сжатии составила 45 МПа [7, 8]. Клеи на акриловой основе были использованы для ремонта поверхностных дефектов в оргстекле, при этом их отверждали как с применением окислительно-восстановительной системы (ОВС), так и с применением фотоинициаторов. В первом случае прочность клеевых соединений при разрыве составила 45–50 МПа, во втором – 41–52 МПа [7].

Двухкомпонентный акриловый клей Анатерм 224, разработанный НИИ Полимеров, рекомендован для склеивания блоков органического стекла на основе полиметилметакрилата, а также для заделки трещин и сколов в оргстекле.

Важным вопросом является склеивание поликарбоната. В НИИ Полимеров им. Каргина разработана клеящая система, содержащая в своем составе 2-этилгексилакрилат и циклогексилметакрилат, обеспечивающая получение клеевой композиции с показателями светопропускания не ниже 70 % и продолжительностью отверждения не более 4 часов [9, 10].

В настоящее время остеклению жилых и промышленных зданий и сооружений придаются свойства вандалоустойчивости. С этой целью для остекления применяют многослойные стекла, состоящие из двух или более частей силикатных или органических стекол, при этом эти отдельные части должны быть склеены между собой. Для этих целей в НИИ Полимеров разработана клеевая полиуретановая композиция Унигерм-ПУ-1. Она состоит из двух компонентов А и Б, которые смешивают непосредственно перед применением. Свойства клеевой композиции Унигерм-ПУ-1 приведены в таблице 4, прочностные характеристики

клеевых соединений при склеивании различных субстратов – в таблице 5 [11, 12].

Таблица 4

Показатели свойств клеевой композиции Унигерм-ПУ-1 [10]

Наименование показателя	Результаты испытаний
Исходная композиция (жидкая)	
Внешний вид части А и части Б	Бесцветная прозрачная жидкость
Вязкость, мм ² /с	60-170
Жизнеспособность композиции, ч	3
Отвержденная композиция	
Внешний вид	Бесцветный прозрачный полимер
Прочность при растяжении, МПа	35-50
Относительное удлинение при разрыве, %	300-400
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0-10
Коэффициент светопропускания, %	85-90

Таблица 5

Прочностные характеристики клеевых соединений при склеивании различных субстратов композиции Унигерм-ПУ-1

Наименование показателя	Наименование субстрата	Полиуретановая композиция	
		жидкая	в виде пленки
Условия склейки		Т≤80 °С, не более 3 суток	Т=90 °С, 6 часов
Прочность при равномерном отрыве, МПа	стекло-стекло	7,3	9,1
	ПК-ПК (поликарбонат)	9,2	7,8
	ПММА-ПММА	3,7	2,2
	ПК-ПММА	3,5	3,4
	Al-Al	10,8	13,5
Прочность при сдвиге, МПа	стекло-стекло	7,7	9,2
	ПК-ПК	6,8	7,7
	ПММА-ПММА	2,6	3,2
	ПК-ПММА	3,6	3,0
	Al-Al	6,2	5,4

Таким образом, полиуретановая клеевая композиция Унигерм-ПУ-1 обладает высокими прочностными характеристиками, прозрачна и стойка к воздействию внешних условий, что обеспечивает повышенную безопасность остекления. Интервал рабочих температур клеевых соединений от – 60 °С до 90 °С.

АО «Композит» разработан полиуретановый клей МТК (ТУ 2252-639-56897835-2015), который может быть использован для

склеивания оргстекла и поликарбоната. Клей в отвержденном виде не вызывает «серебра» на поверхности оргстекла. Клеевые соединения поликарбоната ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 на клею МТК имеют прочность на сдвиг при скалывании 10,2-15,1 МПа при 20 °С и 2,3–3,9 МПа при 90 °С [12].

Для склеивания триплексов, состоящих из поликарбоната, полиметилметакрилата и поли(мет)акриламида, предложена клеевая композиция на основе (мет)акриловых мономеров. Формирование клеевого соединения между органическими стеклами при использовании этой композиции возможно по различным режимам отверждения: при комнатной температуре, с применением подогрева и под воздействием УФ-излучения. Показано, что с целью исключения деформации стекла целесообразно проводить склеивание при комнатной температуре или УФ-облучении при больших длинах волн [13, 14].

3. Склеивание силикатного стекла

Силикатные стекла находят широкое применение в приборах квантовой электроники [12]. В составе таких приборов необходимо склеивать оптические детали, для которых часто используют силикатные стекла. Применяемые для этих целей клеи должны удовлетворять целому ряду специфических требований, основными из которых следует считать следующие:

- высокая прозрачность и бесцветность в заданной области спектра;
- оптическая чистота и однородность;
- определенный показатель преломления после отверждения клея (близость его значений к значениям показателя преломления склеиваемых материалов);
- определенный диапазон вязкости, позволяющий получать слои толщиной не более 40 нм;
- сохранение вязкости, близкой к начальной, в течение достаточно длительного времени (жизнеспособность);

- сохранение оптических свойств в заданном температурном интервале;
- обеспечение минимальной усадки в процессе склеивания и отверждения;
- отсутствие значительных напряжений в отвердевшем клеевом слое;
- высокие когезионные свойства и адгезия к склеиваемым поверхностям, а после отверждения клея сохранение адгезионной прочности в условиях эксплуатации в интервале заданных значений температуры, влажности и пр. [15, 16]

Требования по оптической чистоте и отсутствию рассеяния света выполняют тщательной очисткой компонентов, входящих в состав клея. Сочетание очистки клея и нанесения на склеиваемую поверхность тонких слоев клея, присущая полимерам оптическая неоднородность незначительно влияет на качество изображения оптических систем [15].

В настоящее время разработан достаточно большой ассортимент оптических клеев. Их получают на основе диметилвинилэтилкарбинола, полиакрилатов, полиуретан-акрилатов, эпоксидных смол, полиоксиранов.

Вопросами создания оптических клеев для склеивания оптических деталей всех типов из силикатных стекол традиционно занимается НПО ГОИ им. С.И. Вавилова (г. Санкт-Петербург). Этим предприятием переработаны стандарты СТО-33122646-1.2-2014 «Клеи оптические. Методы испытаний» и СТО-33122646-1.1-2014 «Клеи оптические. Марки».

Исторически для склеивания оптических деталей в оптических технологиях в основном применяли Бальзамин и Бальзамин-М – карбинольные клеи разработки ГОИ им. С.И. Вавилова (г. Санкт-Петербург), не имеющие зарубежных аналогов [16, 17]. Эти клеи обладают уникальными реологическими свойствами, что обеспечивало им

востребованность в условиях отечественной оптической промышленности при производстве оптических деталей, элементов и приборов.

Прекращение производства ряда компонентов клеев в связи с развалом СССР поставило задачу по замене этих материалов. НПО ГОИ разработан новый оптический клей Бальзамин-Н, который по своим свойствам полностью заменил клей Бальзамин-М. Восстановлено производство оптических клеев УФ-215 и УФ-215М, АКС, ММА, ОК-50П, ОК-72ФТ₅, ОК-72ФТ₁₅, которые находят применение в производстве оптоэлектронных приборов [19, 20].

Разработаны новые составы оптических клеев типа ОК-50П, ОК-72ФТ₅, ОК-72ФТ₁₅, ММА, АКС, УФ-215 и УФ-215М, что позволило сохранить производство оптоэлектронных приборов, в которых они используются. Клеи по оптическим, физико-механическим и эксплуатационным характеристикам не уступают ранее разработанным клеям, а для некоторых из них повышена прочность клеевых соединений: ОК-50П на 30,5 %, УФ-215 в 3,2 раза, УФ-215М в 2,3 раза, АКС на 17 %. НПО ГОИ разработан также новый оптический клей ИК-12.

Свойства восстановленных клеев приведены в табл. 6.

Таблица 6

Клеи, разработанные НПО «ГОИ», производство которых восстановлено

Наименование параметра	Значение для марок							
	ОК-50П	ОК-72ФТ ₅	ОК-72ФТ ₁₅	ММА	АКС*	УФ215*	УФ215М*	ИК-12
Спектральный коэффициент пропускания склеивающего слоя при толщине 10 мкм в интервале длин волн нм, %	330-2700, Не менее 99	320-3200, Не менее 99	350-3200, Не менее 99	350-3200, Не менее 99	250-300, от 60 до 96 320-3200, Не менее 99,9	215-250, от 85 до 97 280-3200, Не менее 99	215-250, от 85 до 97 280-3200, Не менее 99	340-3200, Не менее 99
Интегральное пропускание в диапазоне 2,5-12 мкм, % не менее	-	-	-	-	-	-	-	91
Показатель преломления при 20 °С для клея -жидкого -твердого	1,521-1,528 1,547-1,548	1,548-1,551 1,570-1,588	1,545-1,548 1,566-1,584	1,507-1,512 1,551-1,554	1,486-1,493 1,454	1,405-1,406 1,407-1,408	1,451-1,4053 1,404-1,405	1,554-1,558 1,556-1,559
Нагревостойкость склеивающего слоя не ниже, °С	140	150	150	150	120	210	210	120
Холодостойкость склеивающего слоя не ниже, °С	Минус 160	Минус 160	Минус 160	Минус 60	Минус 60	Минус 70	Минус 70	Минус 60
Механическая прочность, Па, не менее	101,9·10 ⁵ *	10,0·10 ⁶ *	80,0·10 ⁵ *	44,0·10 ⁵	44,0·10 ⁵	26,5·10 ⁵	35,3·10 ⁵	30,0·10 ⁵
Влагостойкость без разрушения склеивающего слоя при 40 °С и влажности 98 %, суток, не менее	25	100	100	80	100	60	50	20
Стойкость к термическому удару в интервале температур ±60 °С, кол-во циклов	50	70	70	50	50	50	50	25

Разработаны оптические клеи нового поколения ОВПЭК 1, ОВПЭК 2, ОВПЭК 2М, Бальзамин-Н, ИК-12. Свойства некоторых клеев приведены в таблице 7.

Таблица 7

Свойства оптических клеев, разработанных НПО ГОИ*

Параметры	ОВПЭК 1	ОВПЭК 2	ОВПЭК 2М
Для жидких клеев			
Показатель преломления	1,551-1,552	1,545-1,547	1,542-1,545
Вязкость, Па·с	0,19-0,4	0,15-0,25	0,11-0,15
Для твердых клеев			
Показатель преломления	1,582-1,584	1,574-1,576	1,562-1,564
Мах пропускание в слое толщиной 10 мкм, %	99,9	99,9	99,9
Граница для 99 % пропускания, нм	310	370	370
Предел прочности соединения стекла К8 при равномерном отрыве:			
а) через сутки при 23±2 °С	6,2-7,4	6,3-7,4	9,0-10,0
б) через 2-е суток при 23±2 °С	10,1-12,2	8,0-9,4	10,0-11,2
в) через сутки с прогревом 6 часов при 65 °С после 16 часов при 23±2 °С	10,0-11,2	11,0-13,7	13,7-15,8
*Контроль характеристик осуществлялся по ОСТ 3-6187-95 «Клеи оптические. Методы контроля и испытаний».			

Ряд оптических клеев на основе эпоксидных олигомеров разработан ФГУП НИИ «Полнос». Клеи отверждаются при комнатной температуре с последующим доотверждением при температуре 60 °С. Их основное назначение – склеивание оптических деталей в приборах квантовой электроники.

Это клеи следующих марок: ОК-Т1-Ф, ОК-Т3-Ф, ОК-Т4-Ф, ДЭДФ. Свойства клеев приведены в таблице 8, их назначение – в таблице 9.

Таблица 8

Свойства оптических клеев, разработанных ФГУП НИИ «Полюс»

№	Наименование параметра	Марка клея				
		ОК-Т1-Ф	ОК-Т3-Ф	ОК-Т4-Ф	ДЭДАФ	ОК-СТ
1	Внешний вид	Прозрачная, слабоокрашенная жидкость, окраска не интенсивнее $2,5 \cdot 10^{-3}$ % водного раствора двуххромово-кислого калия	Прозрачная, слабоокрашенная жидкость, окраска не интенсивнее 0,01 % водного раствора двуххромово-кислого калия	Прозрачная, слабоокрашенная жидкость, окраска не интенсивнее 0,01 % водного раствора двуххромово-кислого калия	Однородная прозрачная жидкость светло-желтого цвета	2-х компонентный. В готовом виде прозрачная слабоокрашенная жидкость
2	Показатель преломления, n_D	1,55	1,56	1,56	1,573	1,537–1,540
3	Коэффициент пропускания в диапазоне длин волн 350 нм, % (слой клея 0,02 мм)	99	99	98	96	90
4	Теплостойкость, °С	155	150	150	160	200
5	Морозостойкость, °С	-60	-196	-60	-80	-196
6	Влагостойкость, сутки	56	56	56	56	-
7	Прочность на разрыв, Па	100	300	250	300	

Таблица 9

Назначение оптических клеев

Наименование клея	Назначение клея
ОК-Т1-Ф	Склеивание линз, призм и других оптических деталей, изготовленных из силикатных стекол всех марок, деталей с разностью коэффициентов термического расширения не более $3,0 \cdot 10^{-7}$, деталей из тяжелых флинтгов, различных кристаллов (полевого шпата, КДР, ДКДР НСOOLi , LiIO_3), стекол с различными металлами и для герметизации зазоров между деталями; деталей со светодетельным покрытием на основе оксидов титана и кремния.
ОК-Т3-Ф	Склеивание линз, призм и различных оптических деталей, изготовленных из силикатных стекол разных марок, стекол с различными металлами, контактных пластин через сапфировые изоляторы; приклеивание стекловолокна к пластине из арсенида галлия; создание жесткой иммерсионной среды между лазерными диодами из арсенида галлия и стекловолокном, герметизация фотодиодов и зазоров между деталями.
ОК-Т4-Ф	Склеивание линз и различных оптических деталей, изготовленных из силикатных стекол разных марок, стекол с различными металлами, склеивания кварца ситалла, создание твердой иммерсионной среды между лазерными диодами из арсенида галлия и стекловолокном, создание защитного иммерсионного покрытия для матриц светодиодов, защита линейки лазерных диодов, и одновременная стыковка ее с кристаллом.
ДЭДАФ	Склеивание линз, призм и различных оптических деталей, изготовленных из силикатных стекол разных марок, для быстрого отверждения при склейке с юстировкой.
ОК-СТ	Склеивание оптики, пьезокерамики, вклеивание оптических деталей в оправы из различных материалов. Клей обладает также вакуумными свойствами: вакуумная плотность не ниже $1,33 \cdot 10^{-3}$ МПа [12].

Разработкой оптических эпоксидных клеев и клеев-компаундов занимаются также в лаборатории физики полимеров Санкт-Петербургского Государственного технического университета. Разработанные клеи имеют широкий спектр применения при изготовлении и реставрации музейных ювелирных и декоративно-прикладных изделий. Клеи имеют широкий набор вязкости (от 1900 до 3600 мПа·с), жизнеспособности (от 1 до 36 час. при 25 °С), продолжительности отверждения (от 4 до 84 час.), области прозрачности (от 0,3 до 2,2 мкм) и показателя преломления.

Клеи эпоксидные оптические выпускают под марками ПЭО (ПЭО-113К, ПЭО-110К и др.); клеи эпоксидные оптические высокотемпературные (ПЭО-90К и ПЭО-490К), сохраняющие бесцветность при температурах 100-130 °С в не отвержденном состоянии и до 200-250 °С в отвержденном состоянии; клеи-компаунды ПЭО-10КЭ и ПЭО-510КЭ-20/0, содержащие в рецептуре активные разбавители-пластификаторы, что обеспечивает склеивание материалов с различающимися КЛТР [23].

В последнее время получили развитие работы по созданию клеев, отверждающихся под воздействием УФ-излучения. Примерами таких клеев являются разработанные НИИ полимеров оптические акриловые клеи Квант-501 и Квант-502, рекомендуемые для склеивания оптического волокна и других деталей в оптическом приборостроении [24–26]. Свойства клеев приведены в табл. 10.

Таблица 10

 Физико-механические свойства УФ-отверждаемых оптических адгезивов
 Квант-501 и Квант-502

Наименование показателя	Квант-501	Квант-502
Динамическая вязкость при 25 °С, МПа·с	5000	1000
Показатель преломления при 23 °С: -жидкого состава	1,50	1,48
-отверждаемого полимера	1,52	1,50
Коэффициент пропускания, %	86	88
Прочность при отрыве металл-стекло при 25 °С, МПа, после воздействия: + 150 °С в течение 3 суток	26	26
- 50 °С в течение 3 суток	14	19
Прочность при отрыве стекло-стекло при 25 °С, МПа	16	15
Гигроскопичность, %	1,8	1,0
Усадка, %	3,7	3,7
Прочность при растяжении пленки полимера, МПа	60	25
Относительное удлинение, %	5	70
Модуль упругости при растяжении при относительной деформации 2,5 %, МПа	830	280

Уникальным комплексом свойств обладают фото отверждаемые оптические кремнийорганические композиции: они характеризуются высокой скоростью полимеризации, высоким светопропусканием в широком диапазоне температур (от -60 °С до 200 °С). Их можно применять в качестве оптических клеев для многослойных материалов остекления на основе силикатных стекол и для соединения стеклянных деталей жидкокристаллических дисплеев [27]. Свойства кремнийорганических оптических фото отверждаемых композиций приведены в табл. 11 [27].

Таблица 11

Физические и физико-механические свойства фото отверждаемых кремнийорганических композиций

Показатель преломления	Однокомпонентная композиция				двухкомпонентная композиция			
	Вязкость, МПа·с	Прочность МПа	Удлинение, %	Модуль упругости, МПа	Вязкость, МПа·с	Прочность МПа	Удлинение, %	Модуль упругости, МПа
1,41	4500	0,21	300	0,07	2700	0,98	230	0,2
1,43	7100	0,13	260	0,05	3100	0,72	240	0,17
1,46	12800	0,11	390	0,05	4600	0,66	270	0,11
1,51	5300	0,08	200	0,05	2800	0,51	180	0,15

Для склеивания различных видов стекол (как органических, так и силикатных) можно применять цианакрилатные клеи [28].

НИИ Полимеров разработан цианакрилатный клей Анатерм-ЭЦА (ТУ 2435-582-00208947-2016), который отверждается при комнатной температуре и рекомендован для склеивания широкой гаммы материалов. Прочности клеевых соединений при склеивании различных материалов с алюминиевым сплавом Д16АТ приведены в таблице 12 [28].

Таблица 12

Прочность клеевых соединений сплава Д16АТ с различными субстратами

Склеиваемые субстраты	Прочность при отрыве через 24 ч, МПа	Вид разрушения
Сплав 16АЕ + субстрат: силикатное стекло	16	Адгезионный
ПММА	11	Адгезионный
поликарбонат	10	Смешанный

Для вклеивания стекол в автомобилестроении ООО НПФ «Адгезив» разработаны силанизированные полиуретановые клеи-герметики. Такие гибридные материалы за последнее время получили широкое применение за рубежом в таких странах, как США, Япония, а также в странах Западной Европы. Они известны за рубежом как SPUR, STP, MS-полимеры. Преимущества таких полимеров заключается в отсутствии в их составе свободных изоцианатных групп и наличие концевых алкоксисилановых групп, благодаря чему их отверждение проходит без выделения CO₂ и без вспенивания даже в толстом слое [29].

Такие материалы разработаны в ООО НПФ «Адгезив» и имеют марки Виладекс. Клеи-герметики марки Виладекс сочетают свойства полиуретанов (эластичность при низких температурах, высокие прочностные характеристики и адгезию) со свойствами кремнийорганических материалов (отверждение без выделения газообразных продуктов, повышенную термостойкость) [30].

Разработаны одноупаковочные материалы Виладекс-25, Виладекс-45, Виладекс-60, Виладекс-451 и Виладекс-3105, различающиеся между собой

прочностными характеристиками (прочностью клеевых соединений при сдвиге, твердостью по Шору), стойкостью при воздействии влаги и модулю упругости при изгибе. Результаты исследования свойств показали, что эти материалы являются средне модульными и по своим свойствам аналогичны зарубежным герметикам, рекомендованным для вклеивания стекол в автомобили.

Наиболее эффективными являются более поздние разработки Виладекс-3105 и Виладекс-60, свойства которых приведены в таблице 13 [31, 32]. Для сравнения приведены свойства зарубежного однокомпонентного полиуретанового клея-герметика Betaseal 1125-1F, применяемого для аналогичных целей. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 7 суток.

Таблица 13

Свойства клеев-герметиков марки Виладекс

Наименование показателя	Марка материала				
	Виладекс-3105, п. 40/02	Виладекс-60			Betaseal 1125-1F
		п. 47/20	п. 119/19	п. 184/18	
Полимерная основа	MS-полимер	STP-полимеры трех типов	STP-полимеры двух типов		ПУ-преполимеры
Цвет	Белый	Черный			
Модуль упругости при изгибе, МПа	4,94	7,30	5,72	6,08	7,03
Плотность, г/см ³	1,44	1,58	1,6	1,55	1,28
Прочность при растяжении, МПа	3,15	3,24	2,95	2,7	6,3
Модуль при удлинении 100 %, МПа	1,45	2,0	1,48	1,85	3,1
Остаточное удлинение при разрыве, %	13,3	0	32	10,7	4
Твердость по Шору А, усл. ед.	50	59	50	55	55

Приведенные в таблице 13 данные позволяют сделать вывод, что клеи-герметики Виладекс-3105 и Виладекс-60 по своим свойствам не уступают зарубежному материалу Betaseal 1125-1F, при этом по показателю «относительное удлинение при разрыве» они превосходят импортный аналог в 1,5–2 раза. Все отмеченные материалы имеют хорошую адгезию к стеклу.

Показано, что клеевые соединения на клеях-герметиках Виладекс-3105 и Виладекс-60 устойчивы к воздействию климатических факторов.

Клей герметик Виладекс-451 представляет собой низковязкий тиксотропный материал, обладает хорошими электроизоляционными свойствами ($\rho_v \sim 7,4 \cdot 10^{11}$ Ом·см), которые незначительно снижаются после выдержки во влажной атмосфере ($\phi=98\%$) в течение 30 суток. Применение этого материала в составе радиоэлектронных модулей показало, что после циклического воздействия температуры от -60 до 85 °С, вибрации, влажности 98% при температуре 40 °С в течение 21 суток, температуры 70 °С в течение 3 месяцев и других факторов модули сохраняют клеевые соединения и герметичность [32, 33].

ООО НПФ «Адгезив» разработан однокомпонентный клей-герметик Адвафлекс-3201 (ТУ 20.30.22-193-22736960-2017), предназначенный для приклеивания прозрачных, отражающих или непрозрачных элементов остекления к несущей конструкции зданий и сооружений. Его можно использовать как внутри, так и снаружи помещений. Легко наносится вручную с помощью специальных пистолетов. Гарантийный срок хранения 12 месяцев. Ускоренные климатические испытания показали, что в условиях эксплуатации долговечность клея-герметика составляет не менее 40 лет.

Клей герметик Адвафлекс-3202, поставляемый по тем же ТУ, что и Адвафлекс-3201, по своим свойствам близок к Адвафлекс-3201, но в отличие от него отверждается в результате химической реакции с влагой воздуха, поэтому его можно применять во влажных условиях [31, 32].

Заключение

Таки образом показано, что создание клеящих материалов для стекол различного назначения является важной и перспективной работой. В этом направлении работает ряд организаций. Следует отметить НПО ГОИ им. С.И. Вавилова (г. Санкт-Петербург), НИИ Полимеров им. Каргина (г. Дзержинск, Нижегородская область), Санкт-Петербургский

Государственный Технический Университет, ООО НПФ «Адгезив» (г. Владимир) и некоторые другие. В настоящее время имеется ассортимент оптических клеев, которые применяются для склеивания остекления в авиастроении, в высокоточных оптических приборах, а также в строительстве.

Список литературы

1. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. Монография. СПб. Научные основы и технологии. 2015. 384 с.
2. Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики: справ. СПб.: НПО «Профессионал». 2008. 589 с.
3. Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под ред. Е.Н. Каблова. 7-е изд., доп., перераб. М.: ВИАМ. 2019. Т.10. ч. 1 «Клеи. Клеевые препреги». 276 с.
4. Мекалиня И.В., Богатов В.А., Тригуб Т.С., Сентюрин Е.Г. Авиационные органические стекла//Труды ВИАМ. 2013. № 11. Ст. 04. . URL: <http://viam-works.ru>. Дата обращения 01.10.2021.
5. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Богатов В.А., Мекалина И.В., Крынин А.Г., Айзатулина М.К. Новое электрообогреваемое и птицестойкое полимерное остекление летательных аппаратов//Пластические массы. 2017. № 5-6. С. 48–52.
6. Авиационные материалы. М.: ВИАМ. 2019. Т. 10. Ч. 1. «Клеи. Клеевые препреги». Под ред. Каблова Е.Н. С. 160–162.
7. Бондаренко Н.А., Горбуля Н.И. Двухкомпонентная акриловая композиция для склеивания блочного стекла//В сб. трудов III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии». Н. Новгород. Гладкова О.В. 2019. С. 136–138.

8. Пат. 2254343 РФ, 2005 г. Состав для получения органического стекла. Горелов Ю.П., Шалагинова И.А., Чузеев В.В. и др.: опублик. 20.06.2005. Б.И.17.

9. Шалагинова И.А., Корниенко П.В., Ширшин К.В. Склеивающая композиция оптического назначения на основе (мет)акриловых мономеров // В сб. трудов III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии». Н. Новгород. Гладкова О.В. 2019. С. 188.

10. Пат. 2050392 РФ, 1995 г. Клеевая композиция для изготовления слоистых изделий из поликарбоната и метилметакрилата//Кошелева А.Ф., Марохонова З.Г.: опублик. 20.12.1992. Б.И.35.

11. Устюжинцева Н.А., Мурох А.Ф., Шалагинова И.А., Жукова Г.А. Полиуретановая клеивающая композиция// В сб. трудов III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии». Гладкова О.В. Н. Новгород. 2019. С. 180–182.

12. Гладких С.Н., Ткаченко И.В., Вялов А.И. Новые контактные полиуретановые клеи для КА // Решетневские чтения. 2015.

13. Ширшин К.В., Корниенко П.В., Шалагинова И.А. Акриловые композиции для склеивания полиметилметакрилата, поли(мет)акрилимидов и поликарбоната // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 7. С. 15–19.

14. Кошелева А.Ф., Марохонова З.Г., Клеевая композиция для изготовления слоистых изделий из поликарбоната и полиметилметакрилата. Пат. 2050392 от 08.04.93.

15. Строганов В.Ф., Серова Н.Н. Оптические адгезивы: анализ, достижения и тенденции развития. Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 2. С. 2–10.

16. Строганов В.Ф., Серова Н.Н. Оптические адгезивы: анализ, достижения и тенденции развития. Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 3. С. 15–24.

17. Левинок В.Е. Бездеформационное склеивание оптических деталей из стекла и кристаллов с металлическими элементами//Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 5. С. 12.

18. Левинок В.Е. Новые оптические клеи Бальзамин-Н и ОВПЭК-2М//Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 8. С. 13–16.

19. Способ отверждения карбинольного оптического клея Бальзамин-Н. Левинок В.Е. Пат. Rus. 249131327. Заяв. 27.01.2013.

20. Строганов И.В., Строганов В.Ф., Амирова Л.М., Андрианова К.А., Эпоксидные оптические клеи//Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 6. С. 2–6.

21. Лопухина Е.Н. Применение клеев в приборостроении//Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 6. С. 21–24.

22. Лопухина Е.Н., Гордеева Н.А. Оптические клеи и области их применения в приборостроении//Клеи. Герметики. Технологии. 2008. № 2. С. 20–22.

23. Гейдур С.А. Оптические эпоксидные клеи и компаунды [электронный ресурс] www.lfpti.ru. Дата обращения 30.11.2021 г.

24. Хамидулова З.С., Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Ширшин К.В. Разработки НИИ Полимеров в области реакционноспособных адгезидов// В сб. трудов III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии». Н. Новгород. Гладкова О.В. 2019. С. 51.

25. Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Рыбачук Г.В., Хамидулова З.С., Синеокова О.А., Устюжанцева Н.А. Зайтова Н.В. Разработка фотоотверждаемых композиций со специальными свойствами// Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 6. С. 13–17.

26. Синеокова О.А. Заитова Н.В. Червякова Г.Н. и др. Исследование свойств фотоотверждаемых олигоуретанакрилатных адгезидов//Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 4. С. 2–8.

27. Рускалт И.Ю., Алексеева Е.И., Скрипниченко Л.А., Бабин А.Н., Китаева Н.С., Швец Н.И. Оптически прозрачные фотоотверждаемые кремнийорганические композиции//Клеи. Герметики. Технологии. № 12. 2007. С. 10.

28. Аронович Д.А., Кленович О.Н., Хамидулова З.С. и др. Исследование свойств цианакрилатного клея при склеивании алюминия и других субстратов//Клеи. Герметики. Технологии. 2019. № 4. С. 2–8.

29. Логинова С.Е., Аверченко Е.Б. Гладких С.Н. Клей-герметик с улучшенным комплексом свойств на основе силан-функциональных полимеров// Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 2. С. 2–6.

30. Логинова С.Е., Гладких С.Н., Курилова Е.А., Никонова Н.Е., Аверченко Е.Б. Отечественные гибридные силан-функциональные клеи-герметики Виладекс с улучшенными эксплуатационными свойствами// Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 5. С. 2–6.

31. Логинова С.Е., Гладких С.Н., Курилова Е.А., Никонова Н.В. Гибридные полиуретановые клеи-герметики с повышенными прочными характеристиками// Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 9. С. 2–6.

32. Исаев А.Ю., Смирнов О.И., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Свойства и области применения клея ВКР-85 // Труды ВИАМ. Электронный научно-технический журнал. 2021. № 5 (99). Ст. 05. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-48-55. URL: <http://viam-works.ru>. Дата обращения 01.10.2021.

33. Евдокимов А.А., Петрова А.П., Павловский К.А., Гуляев И.М. Влияние климатического старения на свойства ПКМ на основе эпоксивинилэфирного связующего // Труды ВИАМ. Электронный научно-технический журнал. 2021. № 3. Ст. 13. DOI: 10.18.577/2307-6046-2021-0-3-128-136. URL: <http://viam-works.ru>. Дата обращения 01.10.2021.

УДК 678

Особенности разработки рецептур морозостойких озоностойких резин

Чайкун А.М., к.т.н.; Юмашев О.Б.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

В ряде случаев, для изделий специального назначения, необходимо применение уплотнительных деталей на основе эластомеров, сочетающих морозостойкость и стойкость к старению при работе на воздухе [1–5]. Выбор для указанных целей резин обусловлен уникальными высокоэластичными свойствами эластомеров, позволяющими обеспечивать плотный контакт поверхностей при небольшом прижимном усилии. Кроме того, в этом случае значительно упрощается процесс сборки и формирования уплотнительного узла в изделиях сложной конфигурации. Массово применяемая резина марки НО 68-1 на основе комбинации бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков имеет низкую стойкость к старению, прежде всего к озонному, что приводит к преждевременному выходу из строя изготовленных из нее уплотнительных деталей. Указанные проблемы, вероятно, связаны с изменением сырьевой базы каучуков, применяемых для ее изготовления. В случае бутадиен-нитрильных каучуков это связано с заменой эмульгатора, ранее применяемого в технологии синтеза по методу эмульсионной полимеризации на экологически нейтральные биоразлагаемые системы. А хлоропреновые каучуки марки

«Наирит» в настоящее время не выпускаются.

В этой связи, необходима разработка резины для ликвидации указанных недостатков. Представляют интерес высоко насыщенные, т.е. содержащие малое количество двойных связей каучуки, такие как этилен пропиленовые, этиленпропилендиеновые, пропиленоксидные [6-8].

Также в ряде случаев необходимы уплотнительные резины, которые могут изготавливаться в различном цветовом исполнении при сохранении таких важных технических характеристик, как сочетание морозостойкости и озоностойкости.

В докладе раскрыты основные пути разработки рецептур морозостойких, озоностойких резин, представлены ингредиенты и основные технические характеристики

Ключевые слова:

резина, этиленпропиленвый каучук, силоксановый каучук, пропиленоксидный каучук, сера, перекись, озоностойкость

Введение

В различных отраслях машиностроения требуется использование уплотнительных деталей для разделения сред с различными свойствами или параметрами. Наиболее часто для изготовления таких деталей используются резины [1–4].

Механизм герметизации данного типа уплотнительных деталей, прежде всего, связан с высокоэластичными свойствами резины, позволяющими обеспечивать плотный контакт поверхностей при небольшом прижимном усилии. В результате упрощается процесс сборки деталей и оптимизируется размер уплотнительного узла. [5, 6].

Применение резин упрощает процесс сборки изделий и обеспечивает большую степень герметичности конструкции по сравнению с другими материалами для уплотнений.

Массово применяемая резина марки НО 68-1 на основе комбинации бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков имеет низкую стойкость к старению, прежде всего к озонному, что приводит к преждевременному выходу из строя изготовленных из нее уплотнительных деталей. Указанные проблемы, вероятно, связаны с изменением сырьевой базы каучуков, применяемых для ее изготовления. В случае бутадиен-нитрильных каучуков это связано с заменой эмульгатора, ранее применяемого в технологии синтеза по методу эмульсионной полимеризации на экологически нейтральные биоразлагаемые системы. Хлоропреновые каучуки марки «Наирит» в настоящее время не выпускаются.

С целью выбора объектов исследования, был проведен комплексный анализ эластомерных материалов различных классов. Выявлено, что особый интерес в качестве полимерной основы для разработки морозостойких озоностойких уплотнительных резин, представляют этиленпропиленовые, этиленпропилендиеновые, пропиленоксидные каучуки. Следует отметить, что работоспособность уплотнительных резин при отрицательных

температурах определяют не только упруго-деформационные характеристики, но и коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия. Поэтому разработчик резин специального назначения должен обеспечить баланс указанных характеристик [9–11].

На основе указанных каучуков были изготовлены резины, проведены их комплексные исследования, включающие вулканизационные и упруго-деформационные характеристики. По результатам исследования выбран каучук, основные ингредиенты, проведены испытания резин оптимальной рецептуры и определены ее физико-механические и эксплуатационные характеристики [12, 13].

По результатам проведенных исследований показано, что разработанная резина обладает необходимым комплексом эксплуатационных характеристик.

В докладе также описаны основные свойства морозостойкой резины марки ВР-42 разработки «НИЦ « Курчатовский институт» - ВИАМ на основе силоксанового каучука.

Материалы и методы

Резиновые смеси изготавливались на лабораторных вальцах типа СМ 350 150/150. Для обеспечения равномерности смешения и диспергирования наполнителей был применен двухстадийный режим смешения. Вулканизация проводилась в обогреваемом гидравлическом вулканизационном прессе PanStone P 50. Вулканизационные характеристики определялись на безроторном реометре «MonTech» по ГОСТ 12535-84. Физико - механические характеристики определялись по ГОСТ 270-75, твердость по ГОСТ 263-75, температурный предел хрупкости по ГОСТ 7912-74, коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия по ГОСТ 13808-79, стойкость к озонному старению по ГОСТ 9.026-74 в камере озонного старения SIM7300-TH ANSEROS при концентрации озона $1,4 \cdot 10^{-2}$ об. % в условиях статического удлинения 10 ± 2 % при температуре

(25 ± 2) °С и относительной влажности 50 ± 5 %.

Результаты

По результатам проведенного анализа литературных и патентных источников предложены следующие основные направления исследования;

– в качестве полимерной основы разрабатываемой резины предлагаются материалы с низкими температурами стеклования [14];

– озоностойкие свойства резины обеспечиваются использованием полимерной матрицы с низкой непредельностью, такими базовыми каучуками, как этиленпропиленовые, этиленпропилендиеновые, пропиленоксидные,

– для повышения эластичности сшитого эластомера при низких температурах выбран технический углерод пониженной активности;

– для повышения теплостойкости и обеспечения необходимой плотности сшивки резины использовались перекисная, серная или комбинированная перекисно-серная вулканизирующие системы.

С учетом ранее проведенных исследований были выбраны две принципиальные рецептуры морозостойкой, озоностойкой резиновой смеси [15].

В качестве основы морозостойкой композиции, стойкой к озонному старению в рецептуру 1 введен этиленпропиленовый каучук, в рецептуру 2 - пропиленоксидный каучук [16, 17]. Для повышения эластичности при низких температурах в состав включен малоактивный технический углерод.

С учетом того, что этиленпропиленовый каучук можно вулканизовать как серными, так и перекисными вулканизирующими системами, а также учитывая необходимость обеспечения сбалансированных упруго-деформационных, эксплуатационных и уплотнительных характеристик, наряду с традиционными вулканизирующими системами была исследована комбинированная перекисно-серная система.

В качестве наполнителей использовался технический углерод

различной дисперсности и активности: марок ПЗ24 и П803. Активаторами вулканизации были оксид цинка и стеариновая кислота. В качестве ускорителей вулканизации исследованы N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (сульфенамид Ц), тетраметилтиурамдисульфид, 2-меркаптобензотиазол.

Из указанных ингредиентов были изготовлены резиновые смеси. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства образцов резин различных рецептов

Свойства	Рецептура 1	Рецептура 2	Рецептура 3	Рецептура 4	Рецептура 5	Рецептура 6
Твердость по ШоруА, усл.ед.	64-66	62-64	61-63	63-65	53-54	64-65
Условная прочность при растяжении, МПа	8,0-9,1	8,6-9,9	8,6-10,4	8,9-10,1	14,0-16,9	9,0-9,8
Относительное удлинение при разрыве, %	244-251	353-398	363-407	339-390	645-752	332-363
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после теплового старения при 100 °С в течение 72 ч, %	23	21	24	22	11	8
Температура хрупкости, °С	Минус 70*					
Стойкость к озонному старению, ч	25-50 без разрушений					
Остаточная деформация при сжатии при температуре испытаний 100 °С и деформации 20 %, %	18-19	16-17	22-23	16-17	53-60	18-20
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия по ГОСТ 13808 (Кв) при температуре минус 60°С	0,18	0,19	0,21	0,23	0,15	0,23

* Минимальная возможная температура испытаний.

Из данных таблицы 1 видно, что наиболее сбалансированными характеристиками, обладает рецептура 6.

По результатам проведенных исследований выбрана оптимальная рецептура морозостойкой резиновой смеси с повышенной стойкостью озонному старению на основе этиленпропиленового каучука, содержащая

комбинацию технического углерода различной активности, оксид цинка, стеариновую кислоту, дикумилпероксид, серу, сульфенамид Ц.

Были определены вулканизационные характеристики резиновой смеси оптимальной рецептуры при температуре процесса 158, 160 и 162 °С. Данные получены на реометре MDR 300 MonTech и приведены на рисунке 1.

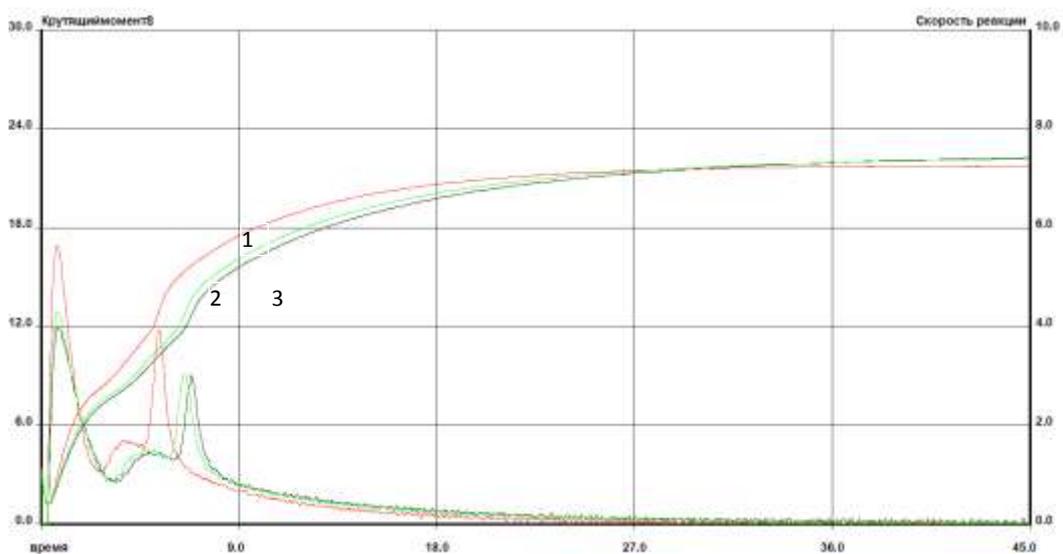


Рис. 1 – Кривые вулканизации резиновой смеси оптимального состава, полученные для температур вулканизации: 1 – 162 °С, 2 – 160 °С, 3 – 158 °С

Из данных рис.1 установлено, что наибольшая плотность сшивания (максимальный крутящий момент, 22 дНм), достигается при температурах 158–160 °С. Для указанного интервала температур время достижения вулканизации на 90 % (начальная точка оптимума вулканизации) составляет 20 мин, окончание вулканизации – 45 мин. На кривых видны области, соответствующие типичной серной и пероксидной вулканизации [18]. Из рисунка 1 следует, что выбранные температуры вулканизации не влияют на время начала распада пероксида и его активации в резиновых смесях. Повышение температуры сдвигает время начала активной фазы серной вулканизации приблизительно на две минуты. Указанные моменты следует учитывать при разработке технологии изготовления деталей методом шприцевания.

На основании корректировки технологических режимов смешения и вулканизации изготовлена резиновая смесь оптимальной рецептуры, получены стандартные образцы резины и исследованы их физико-механические и эксплуатационные характеристики. Результаты исследований для полученных образцов резины представлены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-механические и эксплуатационные характеристики образцов морозостойкой резины

Свойства	Резина оптимальной рецептуры
Твердость по ШоруА, усл.ед.	64-65
Условная прочность при растяжении, МПа	9,6-10,1
Относительное удлинение при разрыве, %	360-400
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после теплового старения при 100 °С в течение 72 ч, %	7
Температура хрупкости, °С	Минус 70*
Стойкость к озонному старению, ч	100 без разрушений
Остаточная деформация при сжатии при температуре испытаний 100 °С и деформации 20 %, %	25 – 30
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия по ГОСТ 13808 (Кв) при температуре минус 60 °С	0,24

* Минимальная возможная температура испытаний.

Из данных таблицы 2 следует, что разработанная резина имеет сбалансированные характеристики, превосходя серийную резину марки НО-68-1 по морозостойкости, озоностойкости. Из разработанной резины могут быть изготовлены уплотнительные детали авиационного назначения для работы на воздухе.

Резины на основе силоксановых каучуков из-за расширенного температурного интервала эксплуатации широко применяются для изготовления уплотнительных деталей авиационной техники. Недостатком

силоксановых резин массового ассортимента является их горючесть, что критически важно для изделий, применяемых в качестве спасательных средств. ФГУП «ВИАМ» разработана резина марки ВР-42 ТУ 1-595-32-1628-2016, которая предназначена для изготовления уплотнительных деталей неподвижных соединений, работоспособных в диапазоне температур от минус 55 до плюс 200 °С в среде воздуха и морской воды, в том числе и в условиях Арктики. Резина ВР-42 обладает пониженной горючестью, не поддерживая остаточное горение и тление, и может выпускаться в различном цветовом исполнении. Таким образом, по сравнению с аналогами она обладает повышенной огнестойкостью. Основные характеристики резины ВР-42 приведены в таблице 3.

Таблица 3

Основные характеристики резины ВР-42

Свойства	ВР-42
Твердость по Шору А, усл.ед.	68–72
Условная прочность при растяжении, МПа	5,3–5,5
Относительное удлинение при разрыве, %	260–280
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после теплового старения при 200 °С в течение 24 ч, %, не более	20–30
Остаточная деформация при сжатии при температуре испытаний 200 °С и деформации 20% в течение 24 ч, %	50–70
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия по ГОСТ 13808 (Кв) при температуре минус 55 °С	0,28–0,32
Горючесть	Трудногорающая (в темно-сером и черном исполнении) Самозатухающая (в прочем цветовом исполнении)

Было опробовано изготовление профилей из резины ВР-42, которые были установлены в опытных образцах машин арктического применения.

Выводы

В докладе представлены варианты разработки рецептур резин с повышенной морозостойкостью и озоностойкостью. По результатам проведенных исследований показано, что разработанная резина на основе этиленпропиленового каучука полностью соответствует заявленным целям и превосходит серийную резину марки НО 68-1 по комплексу технических характеристик. Разработанная резина может применяться при изготовлении уплотнительных деталей авиационного назначения для работы в воздушной среде.

Резина марки ВР-42 на основе силоксанового каучука наряду с высокой морозостойкостью является негорючим материалом и может изготавливаться в разном цветовом исполнении

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
2. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.
3. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8–18.
5. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
6. Уплотнения и уплотнительная техника. Справочник / Под общей редакцией Голубева А.И., Кондакова Л.А. М.: Машиностроение, 1986. 464 с.
7. Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности рецептур резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их

применение в изделиях специального назначения // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 53–55.

8. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34) С. 18. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

9. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е издание. СПб.: Научные основы и технологии. 2016. 820 с.

10. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №12. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>

11. Большой справочник резинщика. В 2 ч. М.: ООО «Техинформ». 2012. 1385 с.

12. Наумов И.С., Чайкун А.М., Елисеев О.А. Российские и международные стандарты на методы испытаний резин, сырых резиновых смесей и высокомолекулярных каучуков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 11. С. 4–13.

13. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 632 с.

14. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е издание. СПб.: Научные основы и технологии. 2016. 820 с.

15. Чайкун А.М., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р. Совместное использование этиленпропиленового и метилфенилсилоксанового каучука в рецептуре морозостойкой, озоностойкой резины. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 9 (81). Ст. 07. С. 64–72.

16. Чайкун А.М., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р. Этиленпропилендиеновый каучук и его использовании в резиновых

изделиях. // «Авиационные материалы и технологии». 2019. № 3 (56). С. 23–30.

17. Чайкун А.М., Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. № 12 (84). Ст. 05. С. 29–36.

18. Чайкун А.М., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р. Влияние вулканизирующей системы на температурные свойства резины на основе этиленпропиленового каучука // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 4. С. 210–213.

УДК 678

Однокомпонентные отверждаемые герметики на основе хлорбутилкаучука

Ахмедгораева А.Р.; Галимзянова Р.Ю., к.т.н.;

Хакимуллин Ю.Н., д.т.н.

a_akhmedgoraeva@mail.ru

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Аннотация:

В статье рассмотрена возможность модификации хлорбутилкаучука аминосиланом и использование такого каучука в качестве полимерной основы отверждаемого герметика. Исследовано влияние содержания органосилана и основных ингредиентов рецептуры (наполнителей, асфальто-смолистых веществ) на прочностные и адгезионные свойства, а также кинетика изменения свойств во времени.

Ключевые слова:

герметики, отверждаемые, стеклопакет, хлорбутилкаучук

Введение

Герметики на основе эластомеров обладают широким спектром областей применения. Одним из основных потребителей таких герметизирующих материалов является строительная промышленность. Герметики применяются как для заполнения наружных швов строительных конструкций, так и герметизации внутренних стыков, при бытовых нуждах, а также в стеклопакетах [1–3].

В стеклопакетах герметики применяются как в первом контуре, так и во втором. Структура стеклопакета представлена на рис. 1.

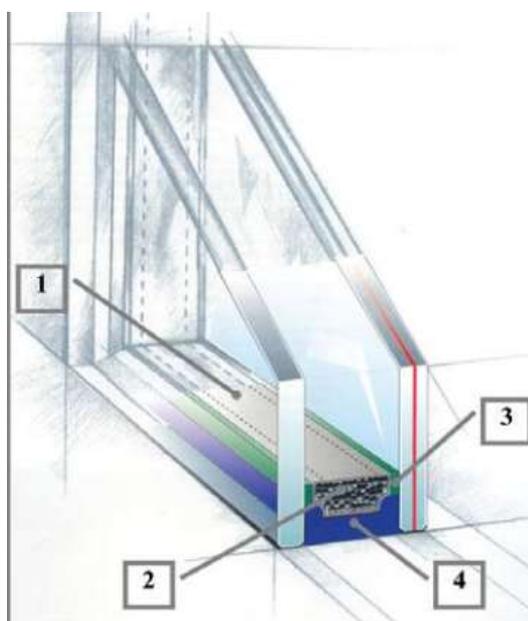


Рис. 1 – Структурные элементы стеклопакета: 1 – дистанционная рамка;
2 – молекулярное сито; 3 – первичный контур герметика;
4 – вторичный контур герметика

Для герметизации первого контура стеклопакета применяют герметизирующие материалы на основе бутилкаучука (БК), благодаря высокой газо- и влагонепроницаемости он обеспечивает хорошую защиту стеклопакета от окружающей среды.

Для герметизации второго контура наибольшее применение получили герметики на основе реакционно-способных олигомеров (PCO), это двухкомпонентные отверждаемые герметики (полисульфидные, уретановые,

силиконовые), а также хот-мелт герметики на основе БК. Они обеспечивают жесткость, целостность и долговечность конструкции стеклопакета.

В табл. 1 представлены характеристики выпускаемых промышленно герметиков.

Таблица 1

Технические характеристики вторичных герметиков для стеклопакета

Показатель	Торговое название			
	GD116 NA	GD677	GD823 N	HOTSEALt
Основа	Поли-сульфидный	Полиуретановый	Силиконовый	Полиизобутилен, бутилкаучук
Тип	Двухкомпонентный	-//-	Однокомпонентный	-//-
Проницаемость водяного пара, г/м ² · день	< 9	<4	15±4	< 0,2
Твердость по Шору	≥ 38	≥ 35	27±4	45-47
Пенетрация, 1/10 мм 5 сек	-	-	-	25
Прочность при разрыве, Н/мм ²	> 0,8	> 0,7	1,1±0,2	-

Из данных таблицы видно, что самой высокой паронепроницаемостью обладает хот-мелт герметик на основе БК. Однако при длительной эксплуатации такого герметика замечено некоторое стекание герметика, вследствие хладотекучести БК. Поэтому безусловный интерес представляют герметизирующие материалы на основе БК, способные отверждаться без прогрева в атмосферных условиях и обладающие физико-механическими свойствами на уровне отверждаемых герметиков на основе РСО.

Известны такие композиции на основе бутилкаучука, этиленпропиленового каучука отверждаемые на холоду, однако это двухкомпонентные составы, как правило растворного типа, которые перед использованием необходимо смешать, что представляет определенные неудобства [4].

В связи с этим интересным представляется разработка однокомпонентных герметиков на основе химически модифицированных

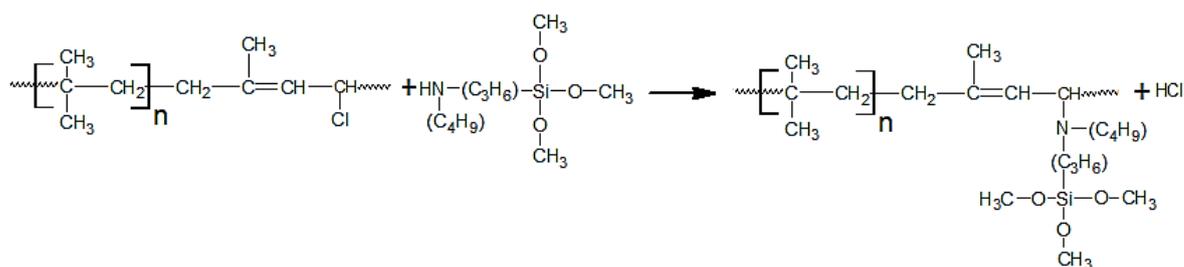
каучуков способных отверждаться на холоду без добавления отверждающего агента в присутствии влаги воздуха по принципу силанольной конденсации. Известен способ химической модификации хлорбутилкаучука (ХБК) аminosиланами с последующем отверждением модифицированного каучука водой [5]. В основном такие герметики применяются в качестве заливочных компаундов [4].

Изучалась возможность получения однокомпонентных герметиков строительного назначения на основе ХБК.

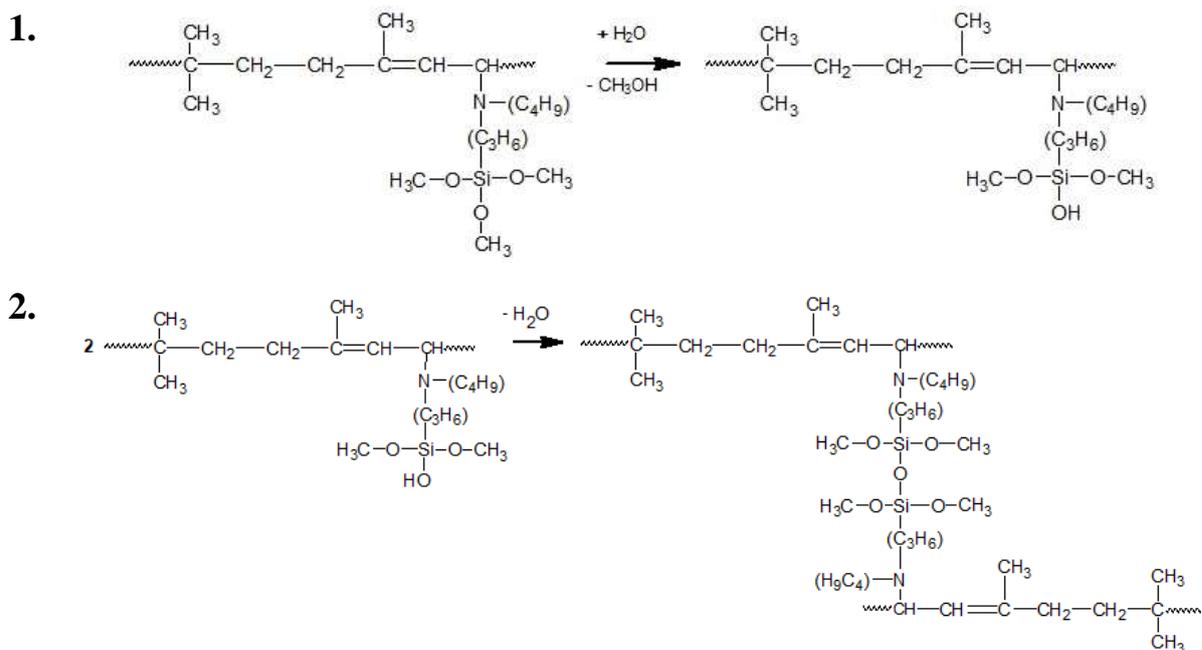
Объект исследования и методы исследования

В качестве эластомерной основы для герметика использовался хлорбутилкаучук (ХБК) марки ХБК-139 производства ОАО «Нижекамскнефтехим», для химической прививки аminosилана применялся N-(n-бутил)-3-аминопропилтриметоксисилан марки Dynasylan 1189.

Герметизирующие композиции готовились на резиносмесителе фирмы Brabender в две стадии. Первоначально ХБК смешивали с аminosиланом при $T=135\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 7 мин с целью его химической прививки. Силан прививается по следующей схеме:



Далее в композицию при $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин вводились другие ингредиенты в соответствии с рецептурой. Готовая композиция отверждалась в виде пластины толщиной 1,0 мм по ускоренному варианту в воде ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 ч) или в обычных атм. условиях ($20\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и влажности 50–60 %). Отверждение происходит по силанольным группам по следующему механизму:



Отвержденный по ускоренному варианту герметик высушивался в термостате при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы и далее подвергался испытаниям.

Определение когезионной прочности проводилось на разрывной машине РМИ-250 в соответствии с ГОСТ 270-75 при температуре $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и скорости движения верхнего зажима 100 мм/мин.

Твердость композиций по Шору А определяли согласно ГОСТ 263-75 при температуре $(23 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ на твердомере ТМ-2.

Определение прочности связи герметика с субстратом проводили по ГОСТ 209-75 на разрывной машине РМИ-250 при скорости движения нижнего зажима 50 мм/мин. В качестве субстрата был использован алюминиевый сплав марки Д16Т.

Плотность химически сшитых цепей сетки образованных после отверждения герметика рассчитывали по уравнению Флори-Ренера.

Результаты и их обсуждение

Первоначально было важно оценить влияние прививаемого органосилана на свойства отверждаемых герметиков.

В табл. 2 представлено влияние органосилана на прочностные и адгезионные показатели герметика после отверждения.

Таблица 2

Влияние органосилана на физико-механические свойства

Содержание силана, мас.ч.	Наименование показателя			
	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость по Шору А, усл. ед.	Адгезионная прочность при отрыве от дюралюминия, МПа
1	0,29	1000	25	0,38
2	1,15	500	26	0,45
3	1,26	377	27	0,45
4	1,45	380	27	0,56
5	1,66	300	32	0,33
7,5	2,86	513	35	0,26
10	2,68	320	44	0,25
15	0,82	233	41	0,25

Состав, мас.ч.: ХБК – 100, Мел – 100, MgO – 5

Увеличение содержание органосилана увеличивает прочностные показатели, за счет формирования поперечных связей, что коррелирует с увеличением плотности цепей сетки (рис. 2).

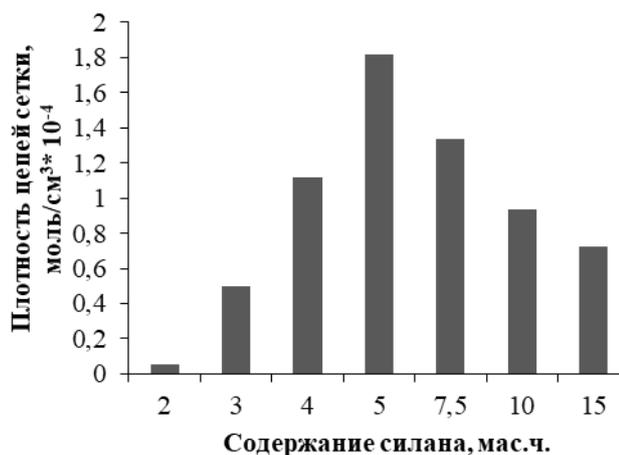


Рис. 2 – Влияние органосилана на плотность цепей сетки вулканизата

Содержание органосилана до 4 мас. ч. увеличивает адгезию к дюралюминию (табл. 2). Увеличение адгезии связано с взаимодействием образующихся в процессе гидролиза силанольных групп органосилана с гидроксильными группами, находящимися на поверхности субстрата – дюралюминия (рис. 3).

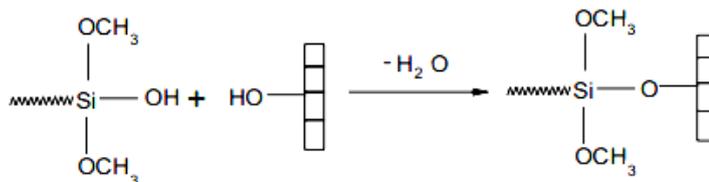


Рис. 3 – Механизм взаимодействия силанольных групп органосилана с группами, находящимися на поверхности субстрата

На следующем этапе работы были изучены влияния основных компонентов герметиков (наполнителей и асфальто-смолистых веществ (АСВ)).

Все исследованные наполнители не зависимо от природы проявляют усиливающий эффект. При чем наиболее выраженные эффекты наблюдаются в случае использования ТУ П 324 и диоксида титана (рис.4а).

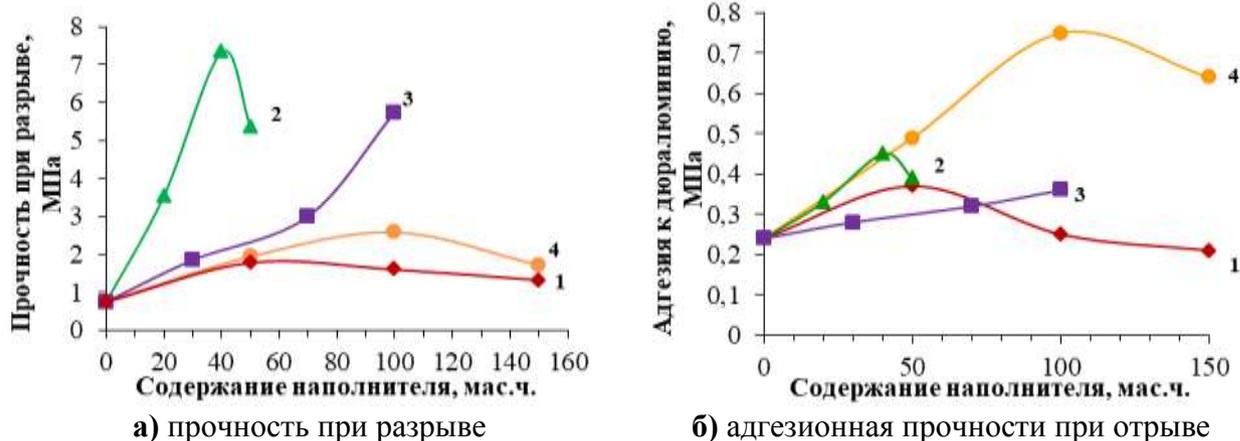


Рис. 4 – Влияние содержания наполнителей различной природы на деформационно-прочностные свойства (7,5 мас.ч. органосилана на 100 мас.ч. ХБК) 1 – мел Отусарб 2Х-КА; 2 – ТУ П 324; 3 – диоксид титана; 4 – каолин

Высокой адгезионной прочностью обладают композиции с содержанием каолина (рис. 4б), что можно объяснить близостью природы наполнителя и субстрата, максимальное значение адгезии образцов с каолином практически в два раза выше, чем у составов с ТУ и диоксидом титана.

АСВ при их содержании до 10 мас.ч. оказывают пластифицирующий эффект (рис. 5а). При увеличении содержания АСВ до 30 мас.ч., за исключением низковязкого битума БНД 60/90, происходит проявление

усиливающего эффекта, что связано с наличием асфальтенов в рубраксе и битуме БН 70/30.

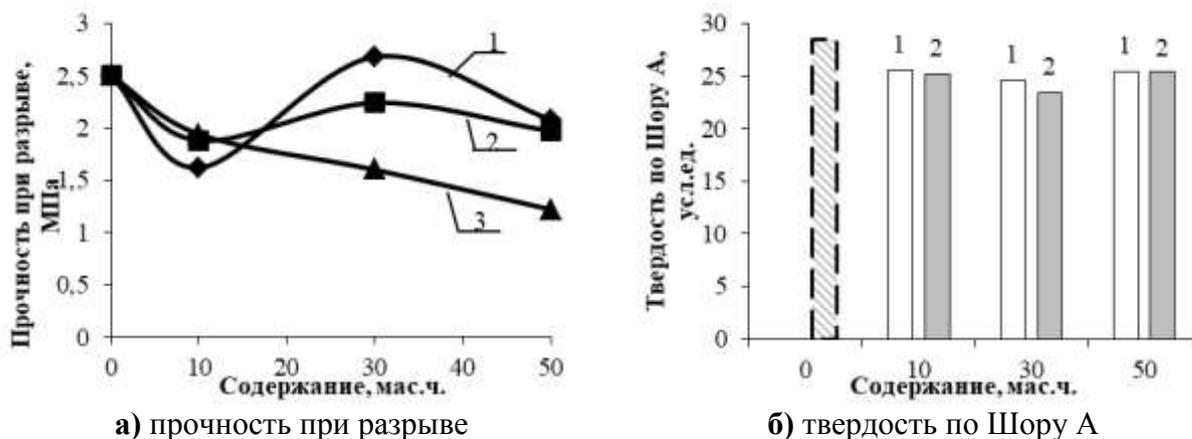


Рис. 5 – Влияние АСВ на деформационно-прочностные свойства (органосилана 7,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука)
1 – БН 70/30; 2 – рубракс; 3 – БНД 60/90

Введение АСВ способствует некоторому снижению твердости герметиков (рис. 5б).

Вследствие высокой газонепроницаемости ХБК можно предположить, что полное отверждение займёт длительное время. Поэтому была произведена оценка влияния времени отверждения при н.у. на кинетику изменения свойств (табл. 3).

Таблица 3

Влияние времени отверждения на кинетику изменения свойств

№ смеси	Показатель	Время, сутки								100 % отверждение
		0	1	3	7	15	30	45	60	
1*	σ_p^{**} , МПа	0,36	0,37	0,37	0,83	1,55	1,86	2,41	2,95	7,33
	$\epsilon_{отн}^{**}$, %	>1600	>1600	1200	630	470	430	320	410	110
2*	σ_p , МПа	0,23	0,26	0,28	0,3	0,31	0,71	0,92	0,94	1,9
	$\epsilon_{отн}$, %	>1600	>1600	>1600	1520	1430	830	790	930	550

* – Смесь № 1: ТУ П-324 – 40 мас.ч, органосилан – 7,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука;
Смесь №2: Мел – 100 мас.ч, органосилан – 4 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука;
** – σ_p – прочность при разрыве, МПа; $\epsilon_{отн}$ – относительное удлинение при разрыве, %

Из данных табл. 3 видно, происходит постепенный набор прочности при разрыве. Однако начальная прочность герметика невелика и недостаточна для обеспечения конструкционной прочности в стеклопакете, что требует дополнительного улучшения. Вместе с тем следует отметить, что образование трехмерной сетки при отверждении позволяет исключить один

из основных недостатков присущих герметикам на основе БК, в том числе и термоплавким, как хладотекучесть.

Заключение

Таким образом, изучено влияние химической модификации хлорбутилкаучука аminosиланом на свойства отверждаемого герметика. Показано, что введение органосилана улучшает прочностные и адгезионные характеристики в диапазоне дозирок 4–7,5 мас.ч. Исследовано влияние состава на свойства герметиков на основе модифицированного каучука, а так же изучена кинетика отверждения модифицированного каучука по принципу силанольной конденсации.

Список литературы

1. Лабутин А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе синтетических каучуков. Л.: Химия. 1982. 213 с.
2. Горбов А.М. Клеи, герметики, мастики. М.: АСТ, Сталкер. 2004. 240 с.
3. Кардашёв Д.А. Клеи и герметики. М.: Химия. 1978. 200 с.
4. Ободынская Н.Е. Бутилкаучуковые герметики холодной вулканизации / Н.Е. Ободынская, О.А. Федорова, В.Н. Чернышев, А.Д. Кузнецов – М.: НИИТЭХИМ. 1974. 32 с.
5. Пат. 3366612 США. МПК 260-85.3. Moisture curable one component mastic or castable rubber formed by the reaction between a halogenated butyl rubber and a silane containing a functional group and hydrolysable substituents / Francis P. Baldwin, Summit, N.J., and Alberto Malatesta; заявитель и патентообладатель: Esso Research and Engineering Company. – № 471754; заявл. 13.07.1965; опубл. 30.01. 1968.

УДК 666.1.039

Гетерогенное остекление с электрообогревным покрытием для гражданской авиационной техники

Паршин Ф.И.; Петрачков Д.Н.; Кауппонен Б.А.;
Степанов С.В.; Крыскин М.В.

parshinfi@technologiya.ru; petrachkovdn@technologiya.ru;
lab33@technologiya.ru; to@technologiya.ru

Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина» (АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина»)

Аннотация:

Создание и апробация гетерогенного остекления с электрообогревным покрытием для гражданской авиационной техники. Теоретическая проверка возможности применения в композиции монолитного поликарбоната.

Ключевые слова:

стекло, птицестойкость, надежность, нагружение слоев

Ежегодные разрушения силикатного остекления кабины лётчика при соударениях с птицей приводят к катастрофическим последствиям, зачастую сопровождаются гибелью экипажа, пассажиров и машины.

Одним из важнейших факторов появления в международных и отечественных стандартах требований по повышению безопасности и надёжности при выполнении гражданских авиаперелетов является возможное столкновение с птицами в полете. При этом не менее важными остаются требования обеспечения высоких оптических свойств и минимизации весовых характеристик авиационного остекления. Для обеспечения безопасности перелётов потребовалась разработка нового класса изделий конструкционной оптики – лёгкого птицестойкого электрообогревного остекления.

Кроме того, авиационное остекление, по заданным требованиям, при попадании птицы должно обеспечивать полную тыльную прочность (исключено попадание осколков внутрь кабины) для сохранения здоровья экипажа.

Существующие сегодня композиции авиационного остекления в России и за рубежом на основе силикатных и органических стёкол имеют ряд недостатков, что ограничивает их применение в современной авиационной технике:

- достигнут технический предел применяемости материалов из-за низких прочностных характеристик;
- использование многослойных силикатных композиций также затруднено в связи с технологическими сложностями получения из силикатного упрочнённого стекла сложнопрофильных (3D) изделий с сохранением оптических характеристик;
- масса готового изделия из многослойной силикатной композиции не соответствует требованиям к проектированию планера.

Для решения данных проблем возможна замена в составе многослойных композиций силикатного стекла на монолитный поликарбонат (гетерогенное остекление).

Данное остекление позволит решить проблему обеспечения эксплуатационной надёжности авиационной техники, их технико-экономических характеристик, а также значительного снижения массы комплекта остекления. За счёт облегчения композиции остекления снижается расход топлива, что приводит к уменьшению стоимости авиа перелётов, а также выбросов в атмосферу.

Основные свойства материалов, применяемых в композициях авиационного остекления, представлены в таблице 1.

Таблица 1

№ п/п	Свойства	Силикатное стекло	Органическое стекло (ПММА)	Поликарбонат
1	Коэффициент светопропускания, % [2,3,4,5]	90	89-90	87-88
2	Ударная вязкость, кДж/м ² [2,3,4,5]	1,5-2,0	11 - 17	120-150
3	Удельный вес, кг/дм ³ [2,3,4,5]	2,5	1,2	1,2
4	Возникновение осколков при ударе [2,3,4,5]	Возникают	Не возникают	Не возникают
5	Твёрдость, кг/мм ²	540-580	18-19	13-15
6	Теплостойкость (температура размягчения), °С [2,3,4,5]	550-600	115-120	150-160
7	Горючесть [2]	не горюч	горюч	не горюч
8	Химическая стойкость к агрессивным средам [2]	стойкий	-	стойкий

Как видно из представленной таблицы, силикатное и органическое стекло, применяемое в композициях, имеет ряд отрицательных свойств по сравнению с предлагаемым поликарбонатом, а именно: низкая ударная вязкость, более высокий удельный вес (силикатное стекло), возникновение осколков при ударе (силикатное стекло).

Для подтверждения возможности применения гетерогенного остекления был проведён расчёт на прочность и сравнительный анализ при помощи метода конечных элементов с использованием программного комплекса ANSYS в линейной постановке [1].

Силикатная композиция остекления в разрезе представлена на рисунке 1.

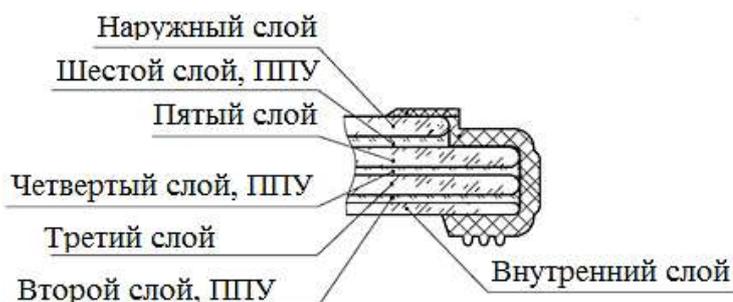


Рис. 1 – Характерное сечение изделия остекления в силикатном исполнении

Гетерогенное лобовое остекление в разрезе представлено на рисунке 2.

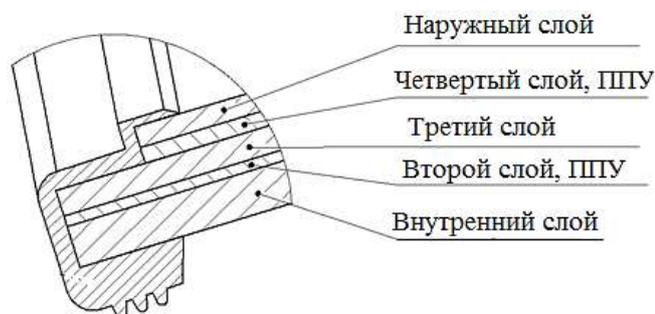


Рис. 2 – Характерное сечение изделия остекления в гетерогенном исполнении

Для проверки были выбраны следующие случаи нагружения композиций:

Первый случай нагружения – равномерно распределённое внутреннее избыточное давление $P_{расч}=1,632$ атм.

Второй случай нагружения – механический удар, имеющий форму пилообразных импульсов с амплитудой 20g и длительностью 11 мс в шести

направлениях – $\pm X$, $\pm Y$, $\pm Z$. Направление ударов совпадает с продольной (ось X), поперечной (ось Z) и нормальной (ось Y) осями самолёта.[1]

Третий случай нагружения – соударение с птицей, скорость соударения 570 км/ч, масса птицы 1,8 кг. Рассмотрен наиболее критический случай – направление удара совпадает с нормалью к геометрическому центру поверхности внешнего слоя изделия [1].

Результаты расчётов для первого случая нагружения представлены в виде распределения главных растягивающих напряжений по объёму слоёв элементов остекления. Главные сжимающие напряжения не рассматриваются по причине того, что стёкла хорошо сопротивляются сжатию (предел прочности на сжатие превышает предел прочности на растяжение на порядок).

Растягивающие напряжения для силикатной композиции по слоям представлены на рисунках 3–6.

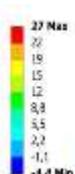


Рис. 3 – Во внутреннем слое. Коэффициент запаса по прочности $k = \sigma_{\max} / [\sigma] = 14,4$

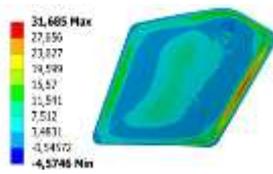


Рис. 4 – В третьем слое. Коэффициент запаса по прочности $k = \sigma_{\max} / [\sigma] = 12,3$

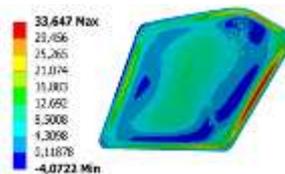


Рис. 5 – В пятом слое. Коэффициент запаса по прочности $k = \sigma_{\max} / [\sigma] = 11,6$

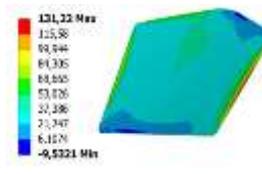


Рис. 6 – В наружном слое. Коэффициент запаса по прочности $k = \sigma_{\max} / [\sigma] = 3,0$

Растягивающие напряжения для гетерогенной композиции по слоям представлены на рисунках 7–9.

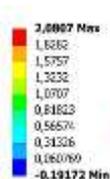


Рис. 7 – В наружном слое. Коэффициент запаса по прочности $k = \sigma_{\max} / [\sigma] = 35$

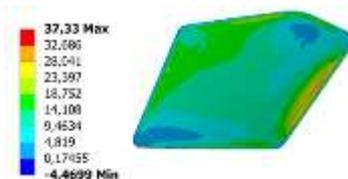


Рис. 8 – В среднем слое. Коэффициент запаса по прочности $k = \sigma_{\max} / [\sigma] = 10,5$

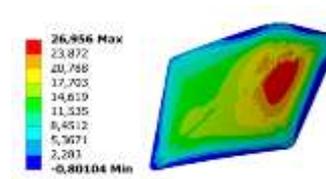


Рис. 9 – В наружном слое. Коэффициент запаса по прочности $k = \sigma_{\max} / [\sigma] = 13$

Результаты второго случая нагружения представлены в таблице 2 и в таблице 3.

Таблица 2

Силикатная композиция

Направление механического удара	Максимальные напряжения во внутреннем слое, МПа	Максимальные напряжения в третьем слое, МПа	Максимальные напряжения в пятом слое, МПа	Максимальные напряжения в наружном слое, МПа
+X	5,1	2,1	4,7	3,2
-X	3,4	2,6	3,3	3,3
+Y	3,9	3,0	4,0	4,0
-Y	6,0	2,5	5,6	3,7
+Z	1,4	1,1	1,4	1,5
-Z	1,2	1,4	1,4	2,2

Таблица 3

Гетерогенная композиция

Направление механического удара	Максимальные напряжения во внутреннем слое, МПа	Максимальные напряжения в третьем слое, МПа	Максимальные напряжения в наружном слое, МПа
+X	0,1	1,1	0,9
-X	0,1	0,9	0,5
+Y	0,1	0,9	0,6
-Y	0,1	1,3	1,0
+Z	0,1	0,5	0,3
-Z	0,1	0,4	0,5

В таблицах указаны максимальные расчетные растягивающие напряжения, возникающие в изделии при воздействии на него механического удара амплитудой 20g и длительностью 11 мс.

Результаты по третьему виду нагружения представлены в таблице 4 и таблице 5.

Таблица 4

Силикатная композиция

Слой	Максимальные напряжения, МПа
Внутренний слой	2,6
Третий слой	16
Пятый слой	74
Наружный слой	106

Гетерогенная композиция

Слой	Максимальные напряжения, МПа
Внутренний слой	9
Третий слой	25
Наружный слой	29

В таблицах указаны максимальные расчётные растягивающие напряжения, возникающие в объёме слоёв изделия при соударении с птицей.

Сравнительный анализ силикатного остекления с гетерогенным остеклением для всех видов композиции во всех перечисленных случаях нагружения подтверждает его работоспособность. Коэффициенты запаса по прочности для каждого из слоёв превышают $k=1$. Однако стоит отметить, что при этом весовые характеристики гетерогенного остекления почти на 9% ниже, чем у силикатного остекления.

Таким образом, проведённый анализ позволяет нам однозначно выявить ряд преимуществ гетерогенного остекления, а именно:

- значительно снижается вес птицестойких изделий;
- возможно нанесение токопроводящих шин для предотвращения обледенения и запотевания остекления во время полёта;
- полностью обеспечивает безопасность пилотов при разрушении силикатного слоя (осколки не попадают внутрь кабины)

Список литературы

1. Гребенников, А.Г. Анализ НДС авиационных конструкций с помощью системы ANSYS / Гребенников А.Г., Светличный С.П., Король В.Н., Анпилов В.Н. – Харьков: АНТО «КНК», 2002. – 394 с.
2. «Справочник по производству стекла», том 1, ГИС, Москва, 1963, стр. 128.
3. ГОСТ 13744-87
4. ТУ2216-005-2558743-2001
5. ГОСТ 13744-87

УДК 629.735

Разработка и испытания птицестойкого многослойного остекления летательных аппаратов

Петрачков Д.Н.; Шаталин В.А.; Цымбалюк Н.Ю.;

Чечин Д.Е.; Розман А.М.; Шаталин Н.В.

info@technologiya.ru

Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина» (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»)

Аннотация:

В работе описаны основные этапы создания птицестойкого многослойного органического остекления летательных аппаратов с низкими весовыми характеристиками. Определены оптимальные температурные режимы формования и способ склейки элементов многослойного остекления из плоских слоистых полимерных материалов. Установлено влияние толщины склеивающего слоя на несущую способность композиции остекления. Проведены климатические и динамические испытания на соответствие разработанного многослойного остекления требованиям, предъявляемым к лобовому остеклению современных летательных аппаратов.

Ключевые слова:

многослойное остекление, органическое стекло, поликарбонат, климатические испытания, динамическая прочность

Введение

Одним из ключевых элементов обеспечения безопасности экипажей летательных аппаратов при столкновении с птицами в полете в сочетании с задачами обеспечения высоких оптических свойств и минимизации весовых характеристик авиационного остекления является применение многослойного остекления.

Материалы, применяемые в многослойном остеклении современных летательных аппаратов, рассматриваются наряду с металлическими материалами как силовые конструкционные материалы, размещаемые в носовой части фюзеляжа техники (включая кабину экипажа) и относятся к группе материалов, разрушение которых приводит к катастрофе. Они должны удовлетворять требованиям высокой конструкционной прочности в широком диапазоне эксплуатационных температур, надежности и основному функциональному требованию – высокому светопропусканию без оптических искажений.

К таким материалам, сочетающим в себе высокую прочность, низкий удельный вес, а также специальные свойства, относятся полимерные слоистые материалы остекления со специальными покрытиями.

Анализ существующих зарубежных тенденций конструирования изделий авиационного остекления показывает, что наиболее оптимальными облегченными птицестойкими композициями являются органо-органические композиции [1, 2].

Целями настоящей работы являлись:

– создание уникальной композиции органо-органического многослойного остекления;

– изготовление, на основе разработанной композиции, типовой детали птицестойкого многослойного лобового остекления кабины вертолета с низкими удельными весовыми характеристиками, обеспечивающее более безопасные и комфортные условия летного состава;

– проведение испытаний на определение стойкости типовой детали многослойного лобового остекления кабины вертолета к воздействию внешних факторов в соответствии с требованиями, предъявляемыми к лобовому остеклению современных вертолетов;

– повышение тактико-технических характеристик гражданской и боевой авиации и конкурентоспособности на мировом рынке.

При определении композиции многослойного остекления принимались во внимание следующие основные технические требования, предъявляемые к лобовому остеклению современных вертолетов:

– в соответствии с требованиями Авиационных правил лобовое остекление вертолетов должно выдерживать удар птицы массой 1,0 кг при скорости соударения 290 км/ч. При этом не допускается сквозное пробитие изделия остекления, проникновение внутрь фрагментов птицы или осколков и образование опасных осколков;

– многослойное остекление должно быть стойким к воздействию внешних факторов в соответствии с квалификационными требованиями КТ-160G/14G;

– температурный диапазон эксплуатации многослойного остекления от плюс 75 °С до минус 60 °С;

– толщина многослойного остекления не должна превышать 8 мм;

– вес многослойного остекления не должен превышать 8,5 кг;

– коэффициент светопропускания не менее 65 %;

– должна быть обеспечена ремонтпригодность остекления в период его эксплуатационного срока службы.

В подобной композиции многослойного остекления в качестве поверхностного слоя целесообразно применение органического стекла для увеличения абразивостойкости композиции. В настоящей работе применено серийное органическое стекло полиметилметакрилатное линейной структуры неориентированное СО-120А толщиной 3 мм. Выбор оргстекла марки СО-

120А в композиции остекления, во-первых, обусловлен тем, что оргстекло данной марки имеет высокую атмосферостойкость. Атмосферостойкость органических стекол является одной из важнейших характеристик для прогнозирования ресурса их эксплуатации. Оргстекло марки СО-120А, благодаря высокой атмосферостойкости обеспечит эксплуатационную живучесть лобового остекления кабин вертолетов в течение 5–10 лет [3].

Во-вторых, процесс формования криволинейных заготовок из оргстекла марки СО-120А для изготовления типовой детали лобового остекления вертолетов нетрудоемкий, воспроизводимый и экономически выгоден.

Для обеспечения требований по птицестойкости, предъявляемых к лобовому остеклению современных вертолетов, в композиции многослойного остекления в качестве тыльного стекла применен самый ударопрочный прозрачный полимерный материал – монолитный поликарбонат толщиной 3 мм. Уникальное сочетание свойств поликарбоната: высокой ударной прочности и модуля упругости, стабильности размеров и низкого удельного веса, а также оптической прозрачности и длительного срока службы остеклений, определяет целесообразность его применения для получения облегченной высокопрочной композиции многослойного остекления [4].

Главным недостатком поликарбоната является его низкая абразивостойкость, поэтому при изготовлении многослойного органического остекления необходимо нанесение на внутреннюю поверхность поликарбоната абразивостойких покрытий, препятствующих появлению мелких царапин и потертостей на поверхности остекления.

Нанесение кремнийорганических защитных покрытий на поликарбонат позволяет значительно повысить ресурс остекления за счет увеличения абразивостойкости и делает возможным заменить силикатное стекло на

поликарбонат и снизить вес остеклений летательных аппаратов, а, следовательно, и дополнительный расход топлива.

Для склейки криволинейных элементов композиции многослойного остекления выбрана полиуретановая склеивающая пленка «Dureflex» марки А 4700 толщиной 635 мкм ввиду ее технологичности и достаточно хороших адгезионных свойств к органическим стеклам.

Технологии и методы

Технология получения органического криволинейного многослойного материала остекления включает в себя следующие основные операции:

- формование отдельных элементов композиции остекления;
- нанесение защитного лакового слоя на внутреннюю поверхность отформованной криволинейной заготовки поликарбоната;
- подготовка склеивающей полиуретановой пленки;
- пакетирование, предварительное и автоклавное склеивание элементов композиции остекления.

1. Для изучения возможности изготовления криволинейных элементов многослойного остекления из плоских слоистых материалов проведены исследования по поиску оптимальных температурных режимов формования.

Формование элементов многослойного остекления (заготовки поликарбоната и органического стекла) проводилось при помощи стенда с выгнутой формообразующей поверхностью.

Форма имеет возможность вращательного перемещения вдоль оси формообразующей поверхности, это дает дополнительный плюс при начальном и окончательном нагружении формуемой заготовки.

Формование на выгнутой форме происходит следующим образом: заготовку из органического стекла или поликарбоната размещают на формообразующей поверхности формы и заневоливают одну сторону.

После этого стенд с формой и заготовкой из органического стекла или поликарбоната размещают в термостате и начинают режим нагрева.

Процесс формования включает в себя постепенный нагрев заготовки до (90 ± 3) °С со скоростью (80 ± 10) °С/ч затем температура поднимается до (105 ± 5) °С со скоростью (30 ± 10) °С/ч для органического стекла и нагрев заготовки до (135 ± 3) °С со скоростью (100 ± 10) °С/ч с последующим поднятием температуры до (145 ± 5) °С со скоростью (30 ± 10) °С/ч для поликарбоната.

По достижении температуры, необходимой для начала формования заготовки, производят визуальный осмотр через смотровые окна термостата и, убедившись, что заготовка сформована ориентировочно на 80–90 %, открывают двери термостата, освобождают заневоленную сторону заготовки и нагружают ее при помощи грузов. Такой способ формования позволяет распределить нагрузку равномерно по всей поверхности заготовки и избежать эффекта недоформовки заготовки. После этого доводят режим формования до конца (1 час выдержки с последующим инерционным охлаждением).

2. В качестве защитных лаковых покрытий для поликарбоната исследовались кремнийорганические (силоксановые) лаки отечественного производства элементорганический просветляющий состав (ЭПС), лак марки «Кварц» и импортный лак марки KASI-PCN. Наличие кремния определяет абразивную устойчивость материала. Лаки являются абсолютно прозрачными. В качестве растворителя в них используется бутанол, к которому поликарбонат инертен.

Первоначально была проверена степень адгезии лаков к поликарбонату методом параллельных надрезов в соответствии с ГОСТ 15140-78.

Оценка абразивостойкости защитных лаковых покрытий проводилась согласно ГОСТ 8174-80. Определялось количество оборотов, которое выдерживает покрытие до появления на поверхности видимого следа при истирании вращающимся абразивным материалом при дозированной нагрузке.

3. Главными задачами при определении способа склеивания являлись обеспечение высокой адгезии, прозрачности композиции многослойного остекления, определение влияния толщины склеивающего слоя на несущую способность композиции.

На начальном этапе работ по разработке способа склеивания многослойной композиции были изготовлены плоские образцы из органического стекла и поликарбоната для отработки температурных режимов склейки. В качестве склеивающего материала применялась склеивающая полиуретановая пленка Duraflex A4700 толщиной 635 мкм.

На втором этапе работ по отработке технологии склейки была дана оценка влияния толщины склеивающего слоя на несущую способность криволинейных многослойных композиций остекления.

Из органического стекла СО-120А и поликарбоната толщиной 3 мм были изготовлены образцы двух типов композиций габаритных размеров 700×970 мм с постоянным радиусом кривизны 600 мм и с толщиной склеивающего слоя полиуретановой пленки 2,54 мм и 1,27 мм.

На стенде ПУ-132 проведены испытания по оценке динамической прочности (птицестойкости) образцов двух типов композиций. В обоих случаях образцы композиций испытания выдержали, при скорости соударения птицы с объектом – 265 км/ч тыльное стекло не разрушилось. В композиции с толщиной склеивающего слоя 2,54 мм произошло растрескивание поверхностного слоя, образовалась одиночная трещина концентрического типа в зоне удара.

При изготовлении типовой детали лобового остекления вертолета процесс склейки состоял из трех основных этапов: предварительного (холодная вакуум-склейка), температурного и автоклавного (или этапа окончательной склейки), в качестве склеивающего слоя использовалась полиуретановая пленка, уложенная между склеиваемыми криволинейными заготовками в два слоя, причем первый слой пленки ориентирован по длине

заготовки остекления, второй слой склеивающей пленки ориентирован по ширине заготовки остекления. При таком расположении слоев пленки, остаточные напряжения в склеивающем слое взаимно компенсируются и не вызывают деформации заданной геометрии после охлаждения слоистых композиций.

4. Заключительные этапы изготовления типовой детали лобового остекления вертолета для проведения испытаний заключались в механической обработке склеенной композиции многослойного остекления на станке в соответствии с электронной моделью и в обрамлении в специальные окантовки. Вес готовой типовой детали лобового остекления вертолета составил не более 8,2 кг. Коэффициент светопропускания составил 90–91 % при толщине остекления от 7,2 мм до 7,8 мм.

Для подтверждения птицестойкости разработанной облегченной композиции многослойного остекления и стойкости к воздействию внешних факторов в соответствии с требованиями, предъявляемыми к лобовому остеклению современных вертолетов проведены испытания типовой детали многослойного лобового остекления кабины вертолета.

Испытания проводились по разработанной программе и методикам испытаний в соответствии с нормативной документацией.

Оценка устойчивости остекления к воздействию пониженной, повышенной, изменения температуры среды и повышенной влажности проводилась на полноразмерном изделии лобового остекления вертолета, смонтированном в стенд для климатических испытаний.

Испытания по оценке устойчивости к воздействию пониженной, повышенной и изменению температуры среды проводились комбинированным методом в соответствии с квалификационными требованиями КТ-160G/14G (раздел 5, п. 5.3.1, категория А), путем выдержки остекления в климатической камере с пониженной температурой минус 60 °С в течение 3 часов, с последующим повышением температуры до минус 45 °С

со скоростью от 1,0 до 1,5 °С/мин и выдержкой при этой температуре в течение 0,5 часа, после чего изделие остекления переносилось в камеру с температурой плюс 75 °С, выдерживалось в течение 3 часов, с последующим повышением температуры до плюс 60 °С со скоростью от 1,0 до 1,5 °С/мин и выдержкой при данной температуре 2 часа. После окончания выдержки остекления при повышенной рабочей температуре плюс 60 °С цикл повторялся снова. Время переноса изделия остекления не превышал пяти минут.

При испытаниях по оценке устойчивости к воздействию повышенной влажности, в соответствии с квалификационными требованиями КТ-160G/14G (6.0, категория В) изделие подвергалось воздействию непрерывно следующих друг за другом циклов продолжительностью по 24 часа. Общее число циклов – 10. Каждый цикл режима состоял из следующих этапов:

– в течение 2 часов повышение температуры до 65 °С со скоростью от 10 до 15 °С/мин, а относительной влажности – до 95 %. Выдержка изделия при заданных условиях в течение 6 часов;

– постепенное снижение, в течение 16 часов, температуры в камере до 38 °С, относительной влажности до 85 %.

Оценка устойчивости остекления к воздействию соляного тумана проводилась на плоских образцах композиции многослойного остекления размером 100×100 мм в соответствии квалификационными требованиями КТ-160G/14G (14.0, категория Т). Образцы подвергались воздействию непрерывно следующих друг за другом 2 циклов. Каждый цикл режима состоял в непрерывном, в течение 48 часов при температуре окружающей среды, поддержании в камере соляного тумана, распыление солевого раствора длилось 15 мин через каждые 45 мин.

Испытания по оценке устойчивости остекления к воздействию динамической пыли (песка) также проводились на плоских образцах композиции многослойного остекления размером 100×100 мм в соответствии

с ГОСТ РВ 0020-57.306-2019 п. 5.11 (метод 1). Для испытаний использовалась просушенная пылевая смесь (70 % кварцевого песка, 15 % мела и 15 % каолина) в количестве, равном 5 г/м^3 . Образцы подвергались воздействию взвешенной пылевой смеси, циркулирующей со скоростью от 10 до 15 м/с, в течение 2 часов.

Испытания по оценке динамической прочности (птицестойкости) многослойного остекления проводились на стенде ПУ-132 обращенным методом в соответствии с руководством по испытаниям авиационной техники, часть 6.2, выпуск 7, методика 7.31, на полноразмерном образце типовой детали остекления вертолета, вмонтированном в специальный стенд для испытаний (натурный фонарь кабины вертолета). Для компенсации ударных нагрузок, в стенд был установлен второй полноразмерный образец (левого) стекла фонаря кабины вертолета.

Производился один выстрел в правый образец лобового остекления: вес птицы составлял 1 кг при скорости соударения 290 км/час, угол встречи птицы со стеклом 41° .

Результаты

1. Проведена отработка режимов и технологических приемов формования органического стекла СО-120А и поликарбоната.

На способ формования был получен патент РФ № 2527463 «Способ формования ударостойких прозрачных полимерных листов».

2. Результаты исследования лаковых покрытий, показали, что лаки марок ЭПС и KASI-PCN имеют хорошую адгезию к поликарбонату описание поверхности лакового покрытия после нанесения надрезов и снятия липкой ленты соответствует баллу 1, по трех бальной шкале оценки, где балл 1 – края надрезов гладкие, а балл 3 – отслаивание покрытия полосами, лак типа «Кварц» отслаивался полосами и соответствует третьему баллу.

Лак марки «Кварц» повышает абразивостойкость поликарбоната в 10 раз – (кол-во оборотов без сквозного следа >5000), KASI- PCN – в 9 раз

(кол-во оборотов без сквозного следа 4500), ЭПС – в 6 раз (кол-во оборотов без сквозного следа 3000).

Учитывая результаты проведенных испытаний, в качестве защитного лакового покрытия для поликарбоната в многослойной композиции был выбран лак импортного производства марки KASI-PCN.

В настоящее время в рамках СЧ НИР шифр «Состав – Технология» АО «ГНИИХТЭОС» разрабатывается и испытывается комплексное барьерное покрытие поликарбонатного остекления, по результатам которой возможен переход на защитное покрытие поликарбоната отечественного производства после проведения дополнительных сравнительных испытаний опытных образцов композиции многослойного остекления.

3. Определено, что при температурной склейке органо-органического многослойного остекления необходимо минимизировать температурный перепад по длине, ширине и толщине заготовки остекления (температурный перепад при склейке не должен превышать 1–1,5 °С). В противном случае вероятно изменение заданной геометрии слоистых композиций.

Это условие также влечет за собой необходимость применения в качестве склеивающего слоя полиуретановую пленку, уложенную в два слоя, ориентированную по длине и ширине заготовки остекления и применения специальной оснастки при проведении режимов склейки.

4. Результаты испытаний подтвердили стойкость разработанной облегченной композиции многослойного остекления к воздействию внешних факторов.

При испытаниях по оценке динамической прочности полноразмерных образцов лобового остекления были достигнуты следующие результаты:

– фактическая скорость соударения птицы с объектом составила 291 км/ч, остекление испытание выдержало (птицестойкое), покровное стекло и каркас натурального фонаря кабины вертолета не повредились.

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

– разработанная композиция органо-органического многослойного остекления полностью обеспечивает выполнение требований, предъявляемых к современному лобовому остеклению вертолетов, выдерживает температурный диапазон эксплуатации от плюс 75 °С до минус 60 °С, обладает высокими оптическими характеристиками;

– типовая деталь лобового остекления кабины вертолета, изготовленная на основе разработанной композиции, в два раза легче существующих аналогов вертолетного остекления из силикатного стекла и в тоже время обладает высокими прочностными характеристиками;

– опорная конструкция проема фонаря кабины при столкновении с птицей в полете может прогибаться в момент удара, принимая часть энергии удара на себя, вместе с этим в композиции остекления появляются дополнительные краевые деформации, ввиду этого при выборе метода крепления многослойного органо-органического лобового остекления к каркасу фонаря летательного аппарата преимущество должно отдаваться комбинированному «жесткому» методу крепления – болтовому и безболтовому [5]. Такой метод крепления позволит избежать отрыва остекления от полки проема фонаря и обеспечит более длительную эксплуатацию изделия остекления.

– применение разработанной облегченной птицестойкой композиции многослойного остекления для изготовления лобового остекления перспективных многоцелевых вертолетов, таких как Ка-62, Ансат и лобового остекления учебно-тренировочных военных самолетов с крейсерской скоростью не более 290 км/ч повысит тактико-технические характеристики техники за счет уменьшения весовых показателей, и в тоже время увеличения прочностных и ресурсных показателей остекления, что в свою очередь приведет к повышению конкурентоспособности на мировом рынке.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Богатов В.А., Мекалина И. В., Крынин А.Г., Айзатулина М.К. Новое электрообогреваемое и птицестойкое полимерное остекление летательных аппаратов // Пластические массы. 2017. № 5–6. С. 48–52.
2. Мекалина И.В., Богатов В.А., Тригуб Т.С., Сентюрин Е.Г. Авиационные органические стекла. //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2013. № 11. Ст. 04 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.11.2021).
3. Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Сентюрин Е.Г., Попов А.А. Особенности влияния атмосферных факторов на авиационные органические стекла // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журнал. 2018. № 11. С. 04 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.11.2021).
4. Золкина И.Ю. Абразивостойкие оптически прозрачные полимерные материалы и изделия на основе поликарбоната // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. М. 2013, 26 с.
5. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М.: Химия, 1981. 216 с.

УДК 678.027.9

Технология изготовления сложнопрофильных изделий авиационного остекления с высокими оптическими характеристиками на основе монолитного поликарбоната

Чечин Д.Е.; Петрачков Д.Н.; Шаталин В.А.; Шаталин Н.В.;
Розман А.М.; Цымбалюк Н.Ю.

chechinde@technologiya.ru

Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина» (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»)

Аннотация:

Описана технология формования оптических сложнопрофильных изделий остекления, основанная на одновременном использовании жертвенного листа и эластичной прокладки. Технология позволяет изготавливать из оптического монолитного листового поликарбоната изделия авиационного остекления с нерезкостью искажения не более 8 угловых минут.

Ключевые слова:

авиационное остекление, монолитный поликарбонат, оптические характеристики

Изделия авиационного остекления являются силовыми конструкционными элементами наряду с металлическими деталями конструкции планера. Силикатное стекло ввиду низких прочностных характеристик не соответствует современным требованиям. Несмотря на то, что прочность силикатного стекла на сжатие чрезвычайно высока и составляет 20–30 ГПа, пределы прочности на изгиб и растяжение на порядок ниже, но именно эти величины определяют прочность изделий остекления.

Долгое время основным материалом для изготовления остекления герметичных кабин являлось пластифицированное органическое стекло марки СО-95 с ударной вязкостью 13 кДж/м² и плотностью 1180 кг/м³. Для сравнения ударная вязкость силикатного стекла составляет 1,5–2 кДж/м², а плотность 2500 кг/м³ [1].

С появлением сверхзвуковой авиации увеличивается диапазон рабочих температур изделий остекления, при котором они должны удовлетворять требованиям высокой прочности и надежности. Если диапазон рабочих температур остекления дозвуковой авиации составлял от -60 °С до +60 °С, то для сверхзвуковой авиации диапазон расширился от -60 °С до +200 °С [2].

Органические стекла, используемые для изготовления изделий авиационного остекления, имеют температуру размягчения 95–120 °С (СО-95 и АО-120). Рабочая температура АО-120, соответствующая сохранению физико-химических свойств, вовсе ограничена 80 °С (длительно) и 100 °С (кратковременно). Выпуск органических стекол марок Э-2 и СО-200 с длительной температурой эксплуатации 100 °С и кратковременной 200 °С прекращен по экологическим и экономическим причинам.

В 2012–2015 годах ВИАМ совместно с Институтом пластмасс разработал новый оптически прозрачный поликарбонат марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 с максимальной температурой эксплуатации 150 °С при одностороннем нагреве. Ударная вязкость разработанного поликарбоната в 20 раз выше АО-120, при этом он обладает высокой атмосферостойкостью и

сохраняет оптические и механические характеристики после ускоренных и натуральных климатических воздействий [3].

Помимо прочностных и температурных характеристик изделия авиационного остекления должны соответствовать основным функциональным требованиям по высокому светопропусканию и отсутствию оптических искажений. Одним из параметров оптических искажений является нерезкость изображения, просматриваемого через изделие остекления.

Нерезкостью изображения называют свойство, характеризующее изменения сходимости светового пучка после прохождения через изделие остекления, которое определяется величиной расфокусировки изображения (Рисунок 1).

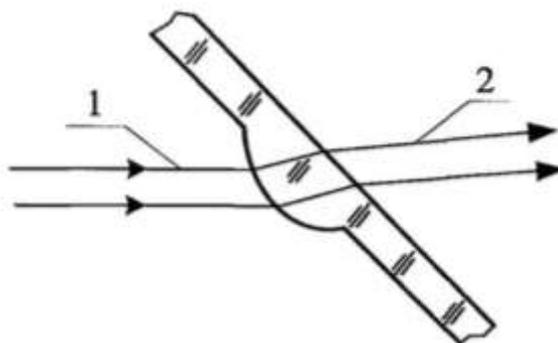


Рис. 1 – Ход лучей через участки изделия остекления, вызывающий нерезкость изображения: 1 – параллельный пучок, 2 – сходящийся пучок

Листовые материалы, применяемые для изготовления изделий остекления, имеют высокие оптические характеристики. Как правило, значения нерезкости изображения в листах АО-120 и ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 толщиной 12 мм не превышают 2 и 4 угловых минут соответственно. Однако в процессе формования изделий остекления исходные оптические характеристики ухудшаются и нередко в итоге превышают допустимые значения.

Формование листов осуществляется либо бесконтактным методом, когда поверхности будущего изделия при формовании не соприкасаются с формовочными приспособлениями, либо контактным, когда поверхности изделия по всей площади, с одной или двух сторон, контактируют с поверхностями формовочных оснасток – матрицами или болванками.

Формование бесконтактным методом осуществляют в два этапа. На первом разогретую заготовку предварительно изгибают таким образом, чтобы ее форма была близка к конфигурации будущего изделия, а затем жестко закрепляют по периметру ложного пуансона. На втором этапе окончательная форма изделия создается давлением нагретого воздуха, подаваемого в герметичный объем, образованный формуемым стеклом с поверхностью ложного пуансона. Контроль высоты изделия осуществляется по наиболее высокой точке с помощью фотоэлемента, управляющего пусковым реле пневматической системы [4].

Отсутствие контакта поверхностей изделия с поверхностями формовочной оснастки способствует сохранению исходных оптических характеристик листа, но не позволяет изготавливать сложнопрофильные изделия с вогнутыми зонами.

При формовании изделий сложной геометрии с наличием зон перехода от выпуклой геометрии к вогнутой применяют вакуумно-контактный метод, при котором заготовка под действием вакуума по всей площади поверхности прижимается к формовочной оснастке, тем самым повторяя сложную геометрию поверхности оснастки. Негативным моментом данного способа является то, что все дефекты, присутствующие на поверхности оснастки, незамедлительно отпечатываются на поверхности изделия, что приводит к возникновению оптических искажений.

Создание сложнопрофильных оснасток с идеально гладкой поверхностью – трудоемкий, длительный и дорогостоящий процесс. Но даже наличие идеально гладкой поверхности не является гарантией изготовления

изделия без оптических искажений. В процессе формования под действием статического электричества возможно прилипание к поверхностям оснастки и листа посторонних частиц, которые оставляют отпечатки на поверхности изделия. При подготовке к формованию существует риск повреждения поверхности оснастки посторонними предметами, что также приводит к появлению отпечатков на поверхности изделия после формования.

Для снижения влияния качества поверхности формовой оснастки используют жертвенный лист, который в процессе формования изделия располагают между оснасткой и основным листом. Назначение жертвенного листа – воспринимать отпечатки поверхности оснастки, способствуя тем самым сохранению оптических характеристик основного листа. Недостатком данного способа является то, что он не дает возможности формировать сложнопрофильные изделия с вогнутыми зонами вакуумно-контактным способом, так как вакуумным разряжением к поверхности оснастки притягивается только жертвенный лист.

Сохранение оптических характеристик листа в процессе формования сложнопрофильных изделий с поднутрениями возможно с помощью предварительного нанесения на контактную поверхность листа равномерного слоя эластичной шероховатой мембраны. При этом термостойкость мембраны должна быть выше температуры формования листа, максимальный уровень деформации отвержденной мембраны должен быть также выше уровня деформации стекла при формовании, а вязкость эластомерной композиции при нанесении должна обеспечивать её равномерное растекание по всей поверхности листа. Длительность подготовки и множество требований, предъявляемых к свойствам мембраны, существенно усложняют и затягивают процесс изготовления изделия.

Для изготовления сложнопрофильных изделий из монолитного поликарбоната с высокими оптическими характеристиками авторами разработан новый способ, учитывающий недостатки вышеизложенных,

основанный на одновременном использовании эластичной прослойки и жертвенного листа. В качестве эластичной прослойки используется шероховатая склеивающая полиуретановая пленка, которая прижимается к поверхности основного листа с помощью жертвенного листа и вакуумного разряжения до и во время формования.

Перед формованием происходит сборка проклеенного по периметру пакета из основного и жертвенного листа с прослойкой из шероховатой склеивающей полиуретановой пленки. Через заранее установленные вакуумные штуцеры откачивается воздух между листами для их прижатия друг к другу. В таком состоянии пакет нагревают и формируют вакуумно-контактным методом (Рисунок 2).

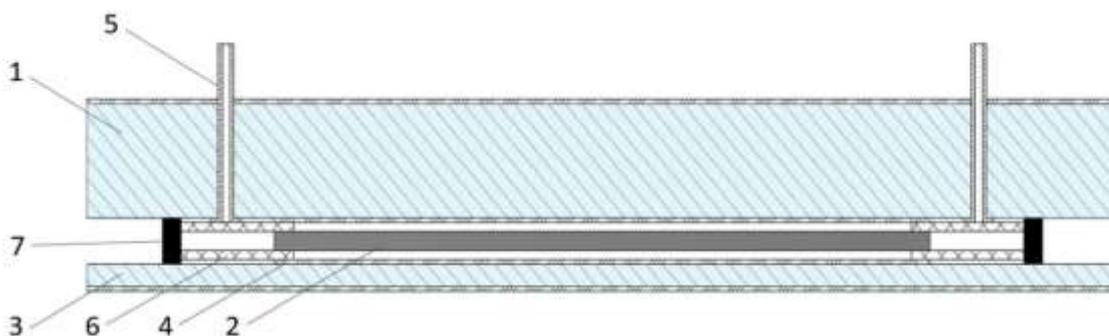


Рис. 2 – Герметичный пакет из основного и жертвенного листа с прослойкой:
 1 – основной лист, 2 – защитная полиэтиленовая пленка, 3 – жертвенный лист,
 4 – склеивающая полиуретановая пленка, 5 – вакуумный штуцер,
 6 – вакуумный транслятор, 7 – клейкая лента

Склеивающая термопластичная пленка с шероховатой поверхностью до нагрева выполняет роль вакуумного транслятора для откачки воздуха между основным и жертвенным листом, что способствует их равномерному прижатию друг к другу. Во время нагрева и формования пакета склеивающая пленка размягчается и выполняет роль мягкой подложки между основным и жертвенным листом. Благодаря склеивающей способности пленки в размягченном состоянии и созданию вакуума основной и жертвенный лист прижаты друг к другу на протяжении всех этапов формования, что позволяет

формовать изделия любой геометрии. При формировании дефекты с поверхности матрицы отпечатываются на жертвенном листе, а листовая заготовка соприкасается только с мягкой склеивающей пленкой, которая защищает заготовку от образования оптических искажений (Рисунок 3).

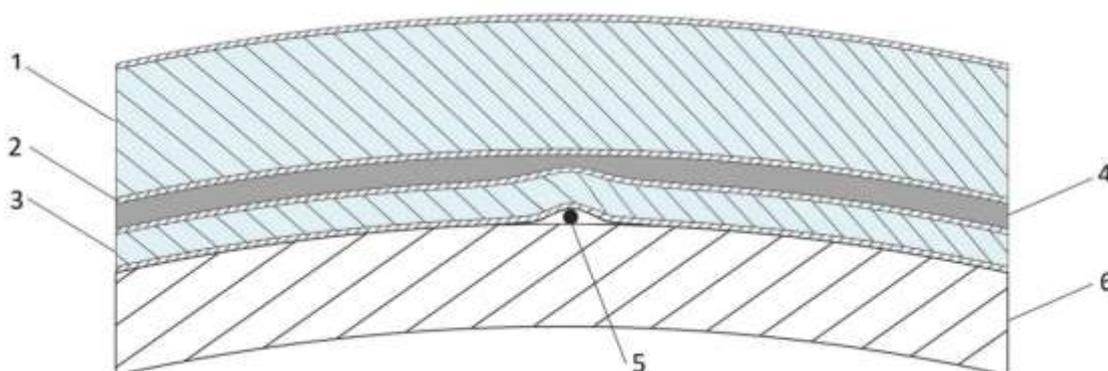


Рис. 3 – Герметичный пакет из основного и жертвенного листа с прослойкой:
 1 – основной лист, 2 – защитная полиэтиленовая пленка, 3 – жертвенный лист,
 4 – склеивающая полиуретановая пленка, 5 – дефект, 6 – матрица

При нагреве склеивающая пленка размягчается и приклеивается к защитной полиэтиленовой пленке которая без клеевого слоя нанесена на лист поликарбоната в процессе его производстве. Ввиду того, что защитная полиэтиленовая пленка не имеет сильной адгезии к листу поликарбоната, она без усилий снимается даже после формования, тем самым позволяя отсоединить сформованный основной лист от склеивающей пленки с жертвенным листом.

После формования производится механическая обработка заготовки на пяти-координатном ЧПУ станке и нанесение многофункциональных покрытий согласно требованиям заказчика.

Изготовленные по данной технологии изделия отличаются более высокими оптическими характеристиками. К примеру, изделия остекления сдвижной части фонаря (СдЧФ) самолета Су-57, изготовленные классическим вакуумно-контактным способом из монолитного поликарбоната толщиной 12 мм, имели зоны с максимальной нерезкостью изображения в 14 угловых минут, а среднее значение нерезкости

изображения по всему изделию составляла 7 угловых минут. В тех же изделиях, изготовленных по новой технологии, максимальное и среднее значения нерезкости изображения не превышает 6,5 и 3,2 угловых минут соответственно (Рисунок 4).

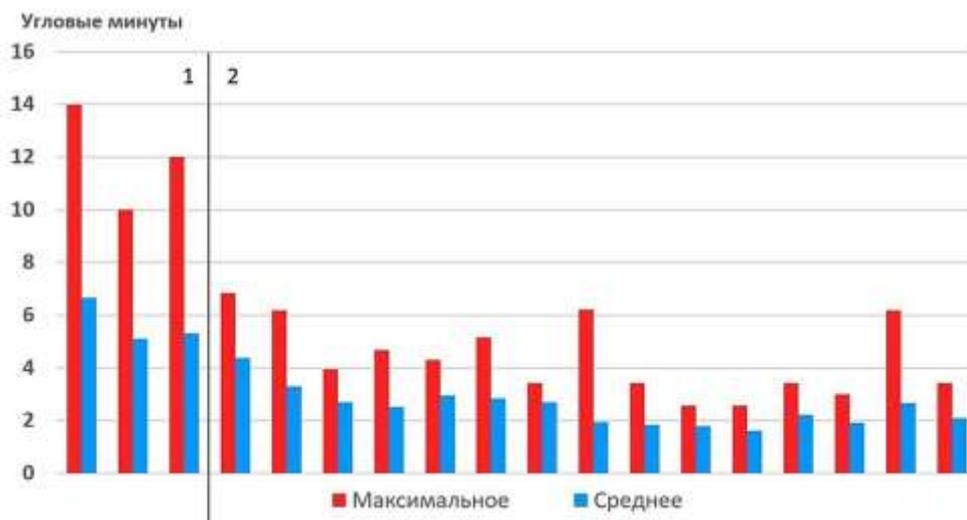


Рис. 4 – Нерезкость изображения в изделиях СдЧФ Су-57:
 1 – изделия, изготовленные классическим вакуумно-контактным способом,
 2 – изделия, изготовленные по новой технологии

Снижение оптических искажений в изделиях остекления является неотъемлемой частью задачи по повышению тактико-технических характеристик авиационной техники, позволяя повысить точность прицеливания и безопасность маневрирования, особенно в сложных метеорологических условиях. В данный момент можно с уверенностью заявить, что задача по изготовлению изделий авиационного остекления с высокими оптическими характеристиками на основе монолитного поликарбоната выполнена.

Список литературы

1. Конструкционная оптика. Под редакцией д.т.н. Солинова В.Ф. Москва. 2017.
2. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Айзатулина М.К., Богатов В.А., Попов А.А. Авиационные органические стекла // Полимерные композиционные

материалы и производственные технологии нового поколения. 2018. С. 57–62.

3. Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Сентюрин Е.Г., Попов А.А. Климатическая стойкость авиационных органических стекол // Термопластичные материалы и функциональные покрытия. 2019. С. 146–159.

4. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М., Химия, 1981, С. 143–151.

УДК 678

Упругопластическое поведение поликарбоната в условиях нагружения самолетного остекления

Яковлев Н.О.¹, к.т.н.; Ландик Д.Н.¹;

Харитонов Г.М.²; Хитрова О.И.²

¹ *Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

² *АО «ЛИИ им. М.М. Громова»*

Аннотация:

Приведены результаты исследования особенностей упруго-высокоэластического поведения поликарбоната при повышенных температурах. Проведено сравнение его свойств со свойствами органических стекол линейной (марка СО-120, температура размягчения 120 °С) и редко шитой структур (марка ВОС-2, 148 °С) на основе полиметилметакрилата.

Ключевые слова:

высокоэластическая деформация, органическое стекло, полиметилметакрилат

Особенностью полимеров, относящихся к классу термопластичных материалов, является присущая им высокоэластическая деформация (ВЭ) [1]. Это обратимая во времени деформация, зависящая от строения и состояния полимера, температуры и времени. К проявлениям высокоэластической деформации относятся такие эффекты, как зависимость от скорости деформирования, релаксация напряжений при постоянной деформации [2] и др.

Высокомолекулярные аморфные полимеры могут испытывать необратимые деформации вязкого течения, обратимые ВЭ деформации и термообратимые вынужденно-эластические деформации. Благодаря этому из них можно изготавливать детали сложной геометрии, с повышенными эксплуатационными характеристиками. Все это привело к тому, что полиметилметакрилатные (ПММА) органические стекла (ОС) [3–11] широко применяются в изделиях авиационной техники для изготовления деталей остекления пассажирских, транспортных самолетов, вертолетов, спецтехники.

Вследствие прекращения производства теплостойких полимерных органических стекол с температурой размягчения более 120 °С для изготовления крупногабаритных изделий остекления высокоскоростных самолетов было принято решение использовать поликарбонат (ПК), имеющий температуру размягчения 150 °С. Для исследования свойств ПК и сравнения их со свойствами применяемых органических стекол на основе полиметилметакрилата были проведены эксперименты со стандартными образцами. При нагружении воспроизводились условия нагружения поверхностного слоя остекления в полете, характеризуемые:

– цикличностью нагружения при сжатии-растяжении с интервалами между циклами (полетами) от часа и более;

- диапазоном рабочих температур остекления, наиболее важным является диапазон от 20 до максимальной температуры эксплуатации, в котором возможно возникновение остаточных температурных напряжений;
- диапазоном деформаций, для остекления из ПК;
- скоростью изменения деформаций в полете.

Во время проведения экспериментов была определена максимальная температура эксплуатации 165 °С, при воздействии которой в течении 5 мин в ПК возможно образование отдельных газовых пузырей практически не влияющих на прозрачность. При этом с повышением температуры до 170 °С происходит массовое образование пузырей и ПК теряет свою прозрачность.

В результате нагружения образцов при температурах от 20 до 160 °С с интервалами не менее 30 мин, выполнялись симметричные циклы сжатие-растяжение, с выдержкой при постоянной деформации в течение 5 мин, с нагружением образцов до начальных заданных деформаций $\pm 3 \cdot 10^{-3}$, $\pm 6 \cdot 10^{-3}$, $\pm 9 \cdot 10^{-3}$ со средней скоростью деформирования $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, были получены средние значения модулей упругости.

Модуль упругости ПК с повышением температуры до 130 °С, в отличие от органических стекол на основе полиметилметакрилата, снижается медленно, а затем резко падает практически до нуля при $t \approx 165 \text{ °С}$ (рис. 1).

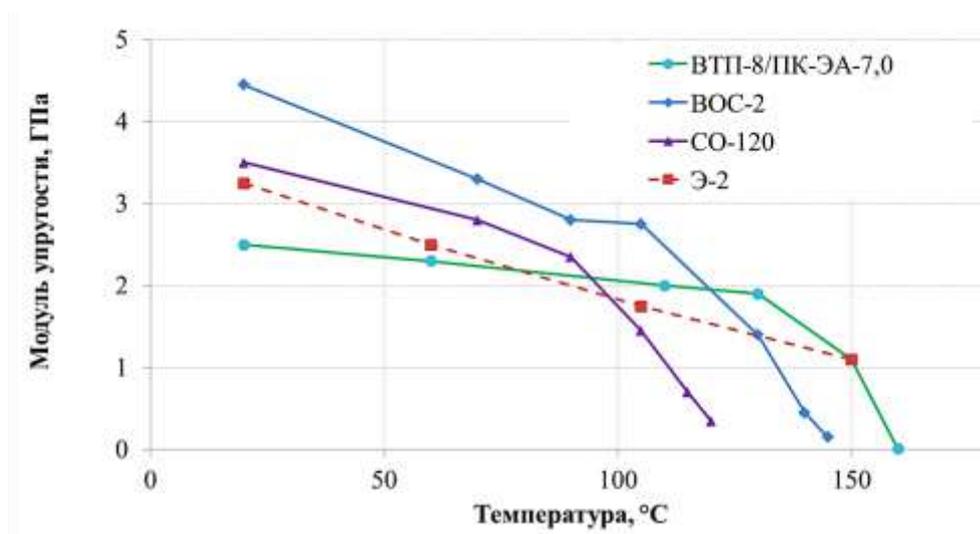


Рис. 1 – Зависимости модулей упругости в 1-м полуцикле нагружения от температуры

Полноту перехода начальных заданных деформаций в ВЭ деформации за время нагружения до $\varepsilon(0)$ («мгновенные») и выдержки при $\varepsilon(0) = \text{const}$ («временные») можно представить в виде соотношения деформаций $\varepsilon_p/\varepsilon(0)$ (рисунок 2). Величины деформаций $\varepsilon(0)_1$ слабо влияют на полноту их перехода в ВЭ деформации в стекле СО-120, в стекле ВОС-2 их влияние более заметно при $t = 90 \dots 130$ °C.

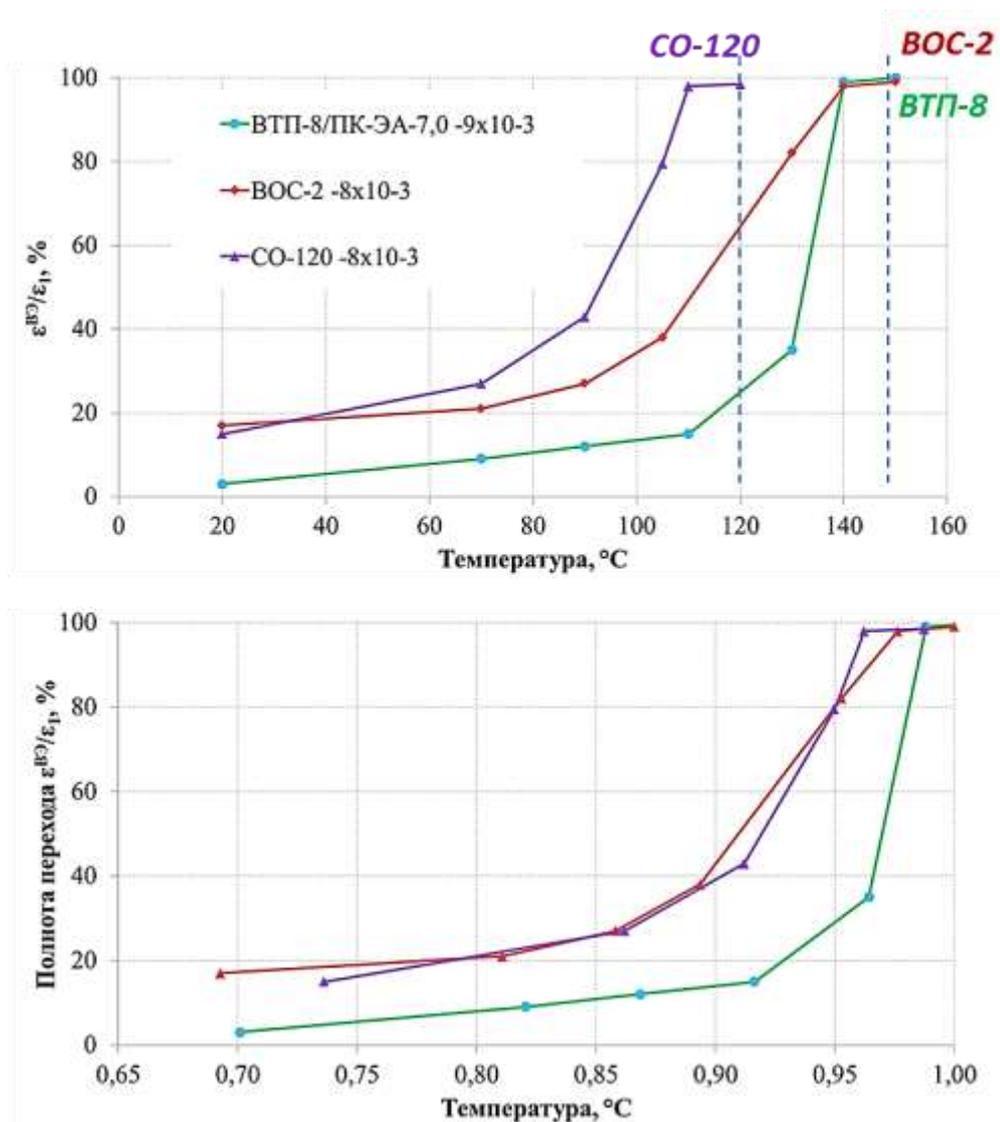


Рис. 2 – Зависимости полноты перехода начальных заданных деформаций $\epsilon(0)_1$ в ВЭ деформации

На полноту перехода влияет и время выдержки, так в стекле СО-120 при уменьшении выдержки до 30 с полнота перехода снижается на $\sim 10\%$ при 115°C и на $30\text{...}40\%$ при 105°C . В стекле ВОС-2 влияние выдержки на полноту перехода оказывается менее существенным $\leq 20\%$. При $t \geq (t_c - 5)^\circ\text{C}$ влияние деформации $\epsilon(0)_1$ и время выдержки практически не прекращаются.

Полнота перехода начальных деформаций в ПК с повышением температуры до 110°C увеличивается с $\sim 3\%$ до 18% , при температурах более 110°C интенсивность перехода повышается и при температуре 140°C

достигает почти 100 %, как и у полимерных органических стекол на основе полиметилметакрилата.

ВЭ деформации, возникшие в 1-м и 2-м п.ц. нагружения ПК являются суммой «мгновенных» и «временных» деформаций, на которые влияют температура и в меньшей степени начальные заданные деформации.

Доля «мгновенных» деформаций в полных ВЭ деформациях составляла в первых полупериодах нагружения в стекле марки СО-120 ~ 25...45 % при температурах до 70 °С и увеличивалась до 87...96 % при 120 °С, в стекле ВОС-2 при температурах до 90 °С она находилась в пределах 22...40 % и увеличивалась до 92...96 % при температуре 145 °С [12]. Доля «мгновенных» деформаций в полных деформациях при температурах менее 60 °С не превышала 40 % в 1-м п.ц. и 60 % во 2-м, с повышением температуры до 130 °С она снизилась до 6 и 28 %, однако при температурах более 130 °С выросла до 70 % в 1-м п.ц. и до 90 % во 2-м п.ц., а доля временных деформаций соответственно сократилась (рис. 3).

После снятия нагрузки в обоих полупериодах в ПК образуется остаточная деформация в 1-м п.ц., смещающая начало 2-го п.ц. и остаточную деформацию во 2-м п.ц. Сравнение зависимостей остаточной деформации в 1-м п.ц. от температуры с зависимостями $\epsilon_{p1} = f(t)$, полученными при разных начальных заданных деформациях, показывает незначительное различие в величинах этих деформаций, что является результатом незначительного «снятия» ВЭ деформаций при разгрузке ПК. Во 2-м п.ц. при разгрузке процесс «снятия» происходит более активно и остаточные деформации во 2-м п.ц. оказались на ≤ 40 % меньше деформаций ϵ_{p2} .

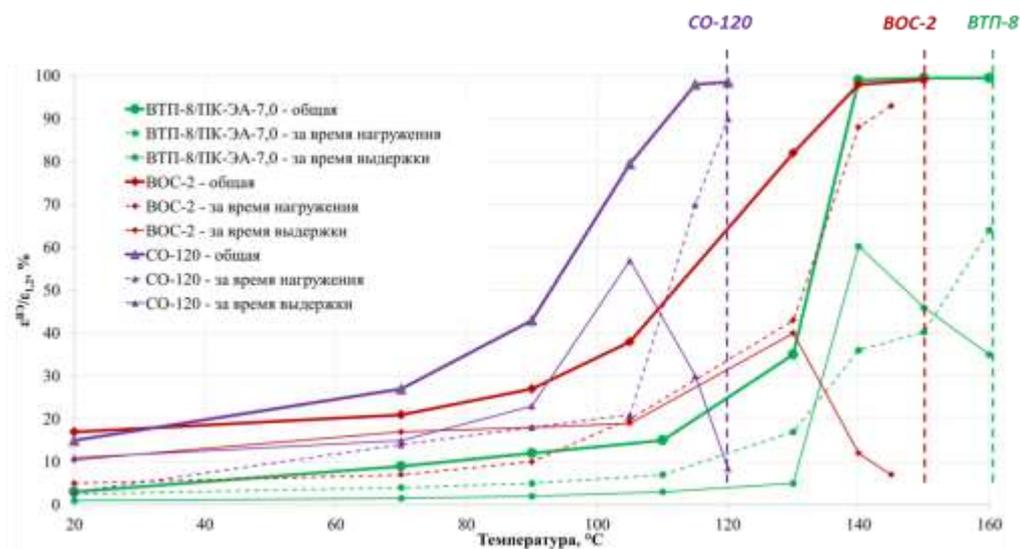


Рис. 3 – «Мгновенные» и «временные» деформации

«Снятие» ВЭ деформаций при разгрузке идет существенно медленнее их развития при нагружении, аналогично и в полимерных органических стеклах на основе полиметилметакрилата, хотя в них «снятия» происходит более активно.

Рассматривая условия нагружения остекления из ПК в полете надо учитывать следующие обстоятельства. В полете развитие ВЭ деформаций при существенно неравномерном по толщине нагреве остекления будет происходить в его поверхностном слое толщиной $\leq 1,5$ мм, остальные слои будут работать в области упругих деформаций. При нагреве остекления до температур свыше 130 °C развитие мгновенных и ВЭ, а также остаточных деформаций будет значительным в 1-м п.ц. нагружения и весьма незначительным во 2-м полуцикле. В результате после охлаждения остекления в его поверхностном слое возникнут остаточные температурные напряжения растяжения примерно такой же величины, как и в остеклении из полимерных органических стеклах на основе полиметилметакрилата. При нагреве наружной поверхности до 130°C остаточные напряжения окажутся незначительными.

Релаксация остаточных напряжений в ПК в сравнение с полимерными органическими стеклами на основе полиметилметакрилата при условиях, близких к температурным условиям стоянки самолетов, менее интенсивна. Если у полимерных органических стекол на основе полиметилметакрилата в первые 10 мин остаточные температурные напряжения растяжения снижаются на ~20 % и далее стабилизируются, то в ПК через трое суток они снижаются на 5–7 %. Таким образом, и в остеклении из ПК после полета остаточные температурные напряжения растяжения могут сохраняться длительное время.

Результаты проведенных исследований позволяют отметить основные особенности ПК, в сравнении с полимерными органическими стеклами на основе полиметилметакрилата, и дать оценку с прочностных позиций, перспектив применения ПК для остекления фонарей самолетов. В частности, при нагреве остекления до температур 135 °С в общих деформациях, создаваемых неравномерным по толщине распределением температуры, будет преобладать упругая составляющая. В условиях нагрева выше 140 °С общие деформации полностью перейдут в ВЭ деформации, которые при разгрузке в процессе охлаждения остекления почти полностью превратятся в «остаточные» температурные напряжения растяжения в поверхностном слое остекления. Эти напряжения существенно увеличат максимальные эксплуатационные напряжения в остеклении на режиме торможения. Однако это увеличение, в отличие от полимерных органических стекол на основе полиметилметакрилата, для остекления из ПК не будет критичным, поскольку из-за высокой эластичности разрушение ПК происходит при чрезвычайно больших деформациях (примерно в 80 раз превышающих

$\varepsilon_{\text{э max}}$), которые могут возникнуть в остеклении при эксплуатации.

Однако возникшие после полета остаточные температурные напряжения растяжения будут провоцировать возникновение на наружной

поверхности остекления микротрещин типа «серебра», что может сократить срок службы остекления. Потеря прозрачности ПК при кратковременном нагреве выше 165 °С накладывает ограничения на его применение для остекления скоростных самолетов.

Список литературы

1. Харитонов Г.М., Хитрова О.И., Яковлев Н.О., Ерасов В.С. Закономерности поведения ВЭ деформаций в авиационных стеклах из линейных и поперечносшитых полимеров // Авиационная промышленность, 2011. № 3. С. 28–38.

2. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Сентюрин Е.Г., Харитонов Г.М. Релаксация остаточных напряжений в авиационных органических стеклах при послеполетной стоянке самолета // Авиационные материалы и технологии. 2012 № 2. С. 66–69.

3. Mekalina I.V., Sentyurin E.G. Peculiarities of resilient highly elastic deformation of organic glasses with linear and rarely cross-linked structure // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. T. 6. № 4. С. 336–342.

4. Kablov E.N., Mekalina I.V., Kharitonov G.M. The relaxation behavior of polymer glass based on polymethylmethacrylate and its consideration in the strength calculation of aircraft glazing // Polymer Science. Series D. 2017. T. 10. № 2. P. 200–205.

5. Mekalina I.V., Kharitonov G.M., Khitrova O.I. Prospects for using different types of transparencies in the manufacture of aircraft canopies (review) // Glass and Ceramics. 2018. T. 74. № 9–10. С. 367–371.

6. Яковлев Н.О. Определение границ области релаксационного поведения полимерных стекол // Материаловедение. 2017. № 8. С. 10–14.

7. Мекалина И.В., Яковлев Н.О., Харитонов Г.М., Хитрова О.И. Перспективы применения различных типов остекления при изготовлении

фонарей авиационной техники (обзор) // Стекло и керамика. 2017. № 10. С. 29–35.

8. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-3-33.

9. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 3–4.

10. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // Вопросы материаловедения. 2006. № 1. С. 64–67.

11. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.

12. Яковлев Н.О. Исследование и описание релаксационного поведения полимерных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S4. С. 50–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0- s4-50-54.

УДК 667.637.2

Защитные покрытия для увеличения абразивной устойчивости изделий авиационного остекления из поликарбоната

Буднев А.Ю.; Просовский О.Ф.; Исамов А.Н.;

Просовский Ю.О.; Чечин Д.Е.

p.peregud@yandex.ru, pof@mail.ru, lab37@technologiya.ru,
yurikobninsk@mail.ru, chechinde@technologiya.ru,

Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина» (АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина»)

Аннотация:

Проведена разработка тонкопленочных диэлектрических абразивостойких покрытий на изделия авиационного остекления, наносимых методом магнетронного распыления. Исследованы воздействия на покрытия высоких температур, состояние при повышенных температурах и растяжении, абразивная устойчивость покрытий и их сравнение с кремний-органическими покрытиями.

Ключевые слова:

абразивостойкие покрытия, оптические покрытия, авиационное остекление, поликарбонат, температурная устойчивость

Введение

Монолитный поликарбонат, применяемый в производстве остекления перспективного авиакомплекса Т-50, нуждается в защите от абразивного воздействия внешних факторов. Незащищенный поликарбонат не выдерживает испытания на истираемость, показывая разрушение на менее чем 100 оборотах.

Работа проводится на предприятии ОНПП "Технология" им. А.Г. Ромашина в Лаборатории оптических покрытий, известной также по разработкам и нанесению многофункциональных и абразивостойких покрытий на изделия авиационного остекления военного назначения с целью защиты внутрикабинного пространства от электромагнитного и ИК-излучения.

На данный момент для защиты изделий используется импортный кремний-органический лак, по аналогии с изделиями авиационного остекления из ПММА. Однако, в процессе эксплуатации было замечено растрескивание лакового покрытия при сверхзвуковых режимах полета, вызывающих воздействие повышенной температуры.

Целью работы является исследование защитного тонкопленочного покрытия, нанесенного магнетронным методом в вакуумной камере.

1. Разработка диэлектрического тонкопленочного покрытия

Нанесение покрытий на изделия с большой площадью возможно только с применением специальных технологий [1]. Для нанесения покрытия использована высоковакуумная напылительная установка вертикального типа, оснащенная планарными магнетронами длиной 2.2 м с ионным ассистированием процесса напыления и системой прямого оптического контроля на образце-спутнике. Установка позволяет наносить покрытия как на внутреннюю, так и на внешнюю сторону крупногабаритных изделий, в т. ч. на изделия с криволинейной поверхностью, с равномерностью $\Delta h \leq \pm 1 \%$. Установка и изделие представлены на Рисунке 1.



Рис. 1 – Установка для нанесения покрытий на изделия авиационного остекления и часть фонаря самолета Т-50

Были проведены испытания с нанесением однослойного покрытия на основе диоксида кремния (SiO_2). Как известно, пленки диоксида кремния обеспечивают защиту подложек из различных материалов от воздействия внешних факторов и химическую стойкость [2]. Испытания проходили успешно, пока не выявилась химическая реакция диоксида кремния с материалом подложки при длительном воздействии УФ-излучения, в результате которой происходила деградация внешней поверхности изделия и разрушение защитного покрытия.

Известно, что многослойные покрытия на основе чередования материалов с высоким и низким показателями преломления позволяют добиться просветляющего (антиотражающего) эффекта [3]. Для дальнейших

испытаний разработано несколько вариантов двухслойной тонкопленочной просветляющей конструкции, при которой слой диоксида кремния отделен от подложки тонким слоем другого оксида металла (диэлектрика) с высоким показателем преломления. Вместе с тем, применяя методику расчетов, толщины были подобраны таким образом, чтобы в результате получить просветляющее оптическое покрытие.

Применение технологии создания просветляющих покрытий позволило, кроме химической стойкости, адгезии покрытия к изделию и абразивной устойчивости, выиграть в среднем $\sim 3\%$ пропускания (%Т) относительно материала подложки без покрытия. Еще большее преимущество в светопропускании имеет покрытие относительно изделия с использованием защитного кремний-органического лака, образцы с которым демонстрировали некоторое поглощение и заметную интерференцию на поверхности изделия. Структура покрытия представлена на Рисунке 2.



Рис. 2 – Структура двухслойного защитного покрытия

Для испытаний в качестве материалов первого слоя покрытия были выбраны диоксид титана (TiO_2), пентаоксид ниобия (Nb_2O_5), оксид индия-олова (ITO) и оксид алюминия (Al_2O_3). Второй слой – защитный, диоксид кремния (SiO_2). Для расчета оптимальной оптической конструкции использован программный пакет OptiLayer (разработка НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова). Дизайн покрытия представлен на Рисунке 3.

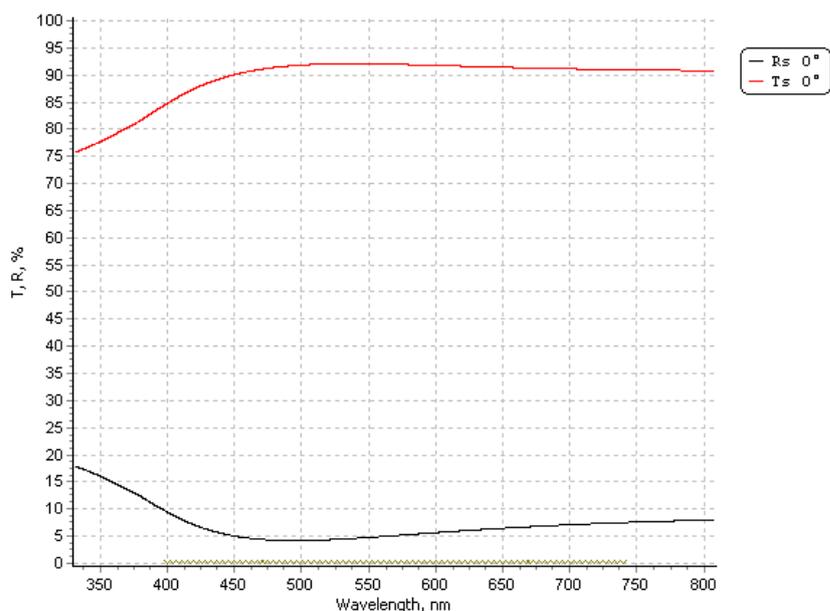


Рис. 3 – Оптический дизайн двухслойного просветляющего абразивостойкого покрытия

2. Испытания

В данной главе проводятся испытания высокотемпературных тонкопленочных оптических покрытий на воздействие повышенных температур, растяжение и абразивную устойчивость.

Часть 1.

Цель испытаний: определение температуры появления дефектов на высокотемпературных абразивостойких покрытиях.

Методика испытаний: образец помещается в предварительно нагретый до температуры 155 °С термостат (предельная температура, достигаемая на остеклении самолета в момент форсажа), выдерживается в течении 5 минут и затем извлекается для осмотра дефектов. Проводилось несколько циклов испытаний.

Результаты испытаний:

Таблица 1

№ обр.	Температура и дефекты *
	155 °С
Nb ₂ O ₅ + SiO ₂	Незначительные дефекты по всей зоне покрытия
TiO ₂ + SiO ₂	Серьезные дефекты по всей зоне покрытия
ITO + SiO ₂	Серьезные дефекты по всей зоне покрытия
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	Очень серьезные дефекты по всей зоне покрытия, сильная мутность

*Для сравнения, ниже приведены различные покрытия и температуры на которых в покрытии появляются дефекты.

Таблица 2

Покрытие	Температура растрескивания, °С
Кремний-органический лак импортного производства разбавленный	180
Кремний-органический лак импортного производства сильно разбавленный	184

Часть 2.

Цель испытаний: исследование состояния высокотемпературных абразивостойких покрытий при повышенных температурах и растяжении.

Методика испытаний: образец нагревается со стороны с покрытием лампой накаливания до температуры 157 °С с последующей выдержкой в течении 30 с, температура измеряется термопарой, прижатой к поверхности с покрытием. После выдержки нагрев отключается, а образец устанавливается в оснастку для растяжения и прижатием свободного конца к основанию оснастки образец растягивается. Далее образец остужается естественным путем и проверяется на наличие дефектов (трещин). При отсутствии дефектов цикл повторяется заново.

Материал образцов: ПК марки «Полигаль» 12 мм, размер 245×48 мм.

Результаты испытаний:

Таблица 3

№ обр.	Цикл испытаний и дефекты *	
	1	2
Nb ₂ O ₅ + SiO ₂ (1)	Незначительное помутнение покрытия заметное только под определенным углом	Незначительные помутнения покрытия и тонкие трещины по всей зоне нагрева не влияющие на эксплуатацию
Nb ₂ O ₅ + SiO ₂ (2)		
TiO ₂ + SiO ₂ (1)	помутнение покрытия заметное только под определенным углом	
TiO ₂ + SiO ₂ (2)		
ITO + SiO ₂ (1)	помутнение покрытия, тонкие трещины по всей зоне нагрева	помутнение покрытия, тонкие трещины по всей зоне нагрева
ITO + SiO ₂ (2)		
Al ₂ O ₃ + SiO ₂ (1)	помутнение покрытия, тонкие трещины по всей зоне нагрева	
Al ₂ O ₃ + SiO ₂ (2)		

*Лак кремний-органический импортный разбавленный выдерживает 6 циклов нагрева и растяжения, прежде чем появляются тонкие трещины.

Часть 3.

Сравнительная оценка абразивной устойчивости испытываемых покрытий приведена в Таблице 4.

Таблица 4

Образец	Кол-во оборотов без сквозного следа
Поликарбонат (ПК Полигаль) без защитного покрытия	< 100
Поликарбонат (ПК Полигаль) с защитным лаком ПУ	10000
Поликарбонат (ПК Полигаль) с покрытием (Nb ₂ O ₅ , SiO ₂)	1000
Поликарбонат(ПК Полигаль) с защитным кремний-органическим лаком (импортным)	3000

Заключение

Из всех испытанных вариантов многослойных покрытий, наиболее предпочтительным является комбинация Nb₂O₅ + SiO₂, показавшая хорошие результаты при повышенных температурах и растяжении и приемлемые показатели абразивной устойчивости. Следует также отметить выраженный просветляющий эффект двуслойных интерференционных покрытий. На

данный момент испытания изделий с многослойными покрытиями продолжаются.

Список литературы

1. André Anders. Plasma and Ion Sources in Large Area Coatings: A Review // *Surface & Coatings Technology*. 2005.

2. Скулова П.А., Лоскутов Г.А. Разработка и исследование двухслойного просветляющего покрытия $\text{SiO}_2 / \text{ITO}$ для солнечных элементов на основе аморфного кремния. *Журнал радиоэлектроники*. 2019. № 3. DOI 10.30898/1684-1719.2019.3.5.

3. Мельников А.А., Щур П.А. Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ITO, SiO_2 , TiO_2 . *Электронный научный журнал "Труды ВИАМ"*. 2019. № 8. DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66.

УДК 681.7.064.454, 681.7.064.455

Использование прозрачных электропроводящих покрытий для обогрева прозрачных кровель

Кондрашов С.В., д.т.н.; Мельников А.А., к.т.н.;

Щур П.А.; Соловьянчик Л.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

Представлены результаты исследования возможности использования ПЭТФ пленок с ИТО покрытием в качестве нагревательного элемента для прозрачной кровли и определения уровня его удельной мощности для гарантированного нагрева поверхности кровли до положительных температур.

Ключевые слова:

ПЭТФ пленки, электропроводящее покрытие

Введение

В настоящее время сложно профильные прозрачные крыши из стекла и поликарбоната широко используют в конструкции зимних садов, бассейнов, козырьков на входе в офисные здания для придания уникального облика строению [1]. Однако, «седловины» которые образуются по линии сопряжения куполов, малые углы наклона плоскости остекления для предотвращения лавинного схода снега создают условия для образования сплошного снежного покрова во время продолжительных снегопадов, что приводит к многократному возрастанию нагрузки на несущие конструкции [2]. Необходимо отметить, что традиционные способы удаления снега с поверхности, в случае стеклянной кровли, могут быть использованы с существенными ограничениями [3]. Прокладка обогреваемых кабелей ухудшает внешний вид строения, применение антиобледенительных реагентов приводит к возникновению экологических проблем [4]. Высокий уровень термоупругих напряжений, возникающих при контакте внешней поверхности электрообогреваемого стеклопакета с тающим снегом, может привести к его разрушению.

Таким образом, задача разработки технического решения для обогрева прозрачной кровли является актуальной.

Один из возможных вариантов решения данной задачи является использование в качестве обогревных элементов прозрачных кровель полиэтилентерифталатных (ПЭТФ) пленок с прозрачным электропроводящим покрытием из оксида индия, легированного оловом (ИТО). Такие покрытия, обеспечивая высокий уровень пропускания электромагнитного излучения в видимом диапазоне длин волн, обладают высоким уровнем электропроводящих свойств и устойчивостью к воздействию эксплуатационных факторов [5–7]. Благодаря своему строению, этот оксид имеет ширину запрещенной зоны 3,5–4,3 эВ (в зависимости от степени легирования), а его плазменная частота лежит в ближней ИК

области, что определяет достаточно редкое сочетание высокого светопропускания в видимой области спектра с высокой концентрацией свободных носителей заряда. Применение покрытий данного типа в составе многослойного композиционного остекления позволяет сочетать высокий уровень стойкости к воздействию ударных нагрузок со снижением заметности летательного аппарата в радиодиапазоне, защитой его экипажа от воздействия избыточного потока солнечной радиации, обеспечивает решение задач электромагнитной совместимости бортового радиоэлектронного оборудования [8–11].

В настоящее время наиболее перспективным способом получения таких покрытий является способ магнетронного распыления, который позволяет получить слои оксида оптического качества на поверхностях большой площади с высокой производительностью и малыми энергетическими затратами [12–16].

Целью работы является исследование возможности использования ПЭТФ пленок с ИТО покрытием в качестве нагревательного элемента для прозрачной кровли и определение уровня его удельной мощности для гарантированного нагрева поверхности кровли до положительных температур.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10. «Энергоэффективные, ресурсосберегающие и аддитивные технологии получения деталей, полуфабрикатов и конструкций» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [17].

Материалы и методы

В качестве материала подложки для напыления ИТО покрытия была выбрана многослойная архитектурная прозрачная ПЭТФ пленка «Solar Gard» толщиной 120 mil с клеящим слоем.

Прозрачные электропроводящие покрытия изготавливались в вакуумной установке УНИП-900П, оснащенной планарными магнетронами с мишенями 737×74×6 мм.

Спектры пропускания и отражения в видимом диапазоне 380-780 нм подложек с нанесенными покрытиями получали с помощью спектрофотометра Cary 5000. При расчете интегральных коэффициентов использовалась нормировка на стандартный излучатель С и на чувствительность дневного зрения стандартного наблюдателя СIE 1964 Международной Комиссии по Освещению. Толщину покрытий оценивали по экстремумам спектров отражения спектрофотометрическим методом.

Поверхностное сопротивление покрытия $R_{пов}$, Ом/кв, оценивали по электрическому сопротивлению покрытия $R_{изд}$, Ом, между двумя нанесенными медными шинами (электродами) с учетом отношения длины к ширине

$$R_{пов} = R_i \frac{w}{L}$$

где w – длина шины, м; L – расстояние между шинами, м.

В качестве активного нагревающего элемента (нагревателя) использовали ламинированную пленочную композицию из ПЭТФ пленок размером 150×270×0,15 мм с прозрачным наноразмерным ИТО покрытием, интегрированным между двумя полиэтилентерифталатными пленками для обеспечения защиты покрытия от внешних факторов и короткого замыкания в процессе таяния снега.. Для подвода электропитания по длинным сторонам нагревателя были наклеены медные шины шириной 10 мм с токопроводящим клеящим слоем. Электропитание осуществлялось источником постоянного тока OJE PS 3010 с максимальной мощностью 300 Вт.

Для соединения пленок в активный элемент использовали ламинатор RSS 685

В ходе исследований были изготовлены два образца-демонстратора.

ОД-1 – нагреватель наклеен непосредственно на стекло с использованием прозрачного клеевого слоя);

ОД-2 – нагреватель наклеен на панель из сотового поликарбоната толщиной 4 мм. Панель в свободном состоянии накладывали на поверхность стекла.

Для оценки мощности измеряли ток, проходящий через нагреватель, напряжение, подаваемое на шины питания, а также среднюю температуру на поверхности нагревателя. Для моделирования теплообмена в стеклопакете силикатное стекло поднимали на 60 мм от поверхности стола. Для определения температуры использовали тепловизор Flir 650 cs с чувствительностью 7,5–14 мкм, разрешением матрицы 640×480р, частотой съемки 30 Гц. Так как в ходе предварительных измерений было установлено, что степень черноты ламинированной пленки с электропроводящим покрытием между слоями ПЭТФ составляет 0,97, то в качестве величины истинной температуры принимали яркостную температуру, определенную с помощью тепловизора. Температура окружающей среды составляла 24–27 °С.

Удельную мощность определяли по формуле:

$$W = \frac{I \times U}{S}$$

где I и U – ток протекающий через образец и напряжение питания, S – площадь поверхности образца демонстратора.

Результаты и обсуждение

Особенностью используемой технологии изготовления покрытий является большой объем загрузки подложек в виду использования планарной схемы расположения магнетронов. Так, за одну загрузку может быть изготовлено до 0,9 м² ИТО покрытия, при этом процесс изготовления ограничивается по времени в основном откачкой вакуумной камеры, и в

настоящее время составляет 4–6 ч. В представленной работе получали ITO покрытия на подложках с размерами до 500×350 мм с относительным отклонением по величине коэффициентов отражения и пропускания не более 5%. Планируются работы по изготовлению оптических покрытий реактивным магнетронным распылением с использованием имеющегося оборудования рулонного типа с высотой рулона 600 мм.

На рис. 1 приведена фотография одного из изготовленных образцов ПЭТФ пленки с ITO покрытием.



Рис. 1 – Образец ПЭТФ пленки с нанесенным ITO покрытием

На рис. 2 представлены спектры пропускания (кривая 2) и отражения (кривая 1) ITO покрытия на ПЭТФ пленке в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах ЭМВ.

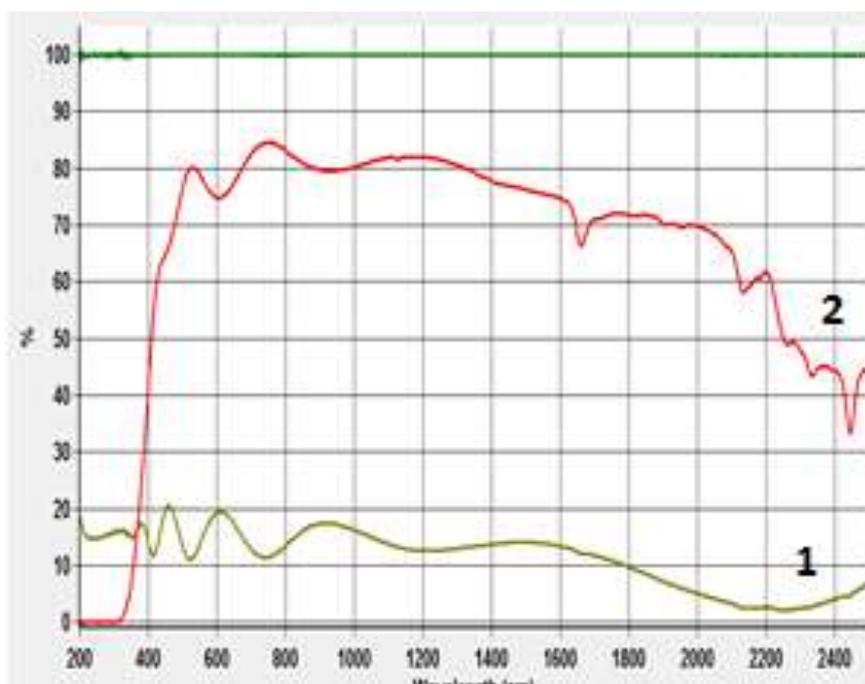


Рис. 2 – Спектры отражения (кривая 1) и пропускания (кривая 2) слоя ИТО толщиной 360 нм на подложке из ПЭТФ пленки в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах

Как видно из приведенных данных выбранный технологический режим получения ИТО покрытий позволяет получить покрытия с интегральным коэффициентом светопропускания в видимой области спектра до 78 % при этом величина поверхностного сопротивления составляет 25–50 Ом/кв.

Стоит отметить, что коэффициент отражения покрытия на ПЭТФ пленке или силикатной подложке может быть снижен путём использования многослойных покрытий, которые наряду с ИТО покрытиями содержат покрытия на основе оксидов кремния и титана [18].

В ходе проведения исследований была проведена серия экспериментов нагрева ОД при различной потребляемой мощности, после чего строилась зависимость максимального перепада температур ΔT между температурой поверхности нагревателя и окружающей средой, обеспечиваемом нагревателем, от удельной потребляемой мощности $W_{уд}$.

На рис. 3 приведены изображения образцов демонстраторов ОД-1, ОД-2 в видимом и тепловизионном диапазоне в режиме работы. Оба представленных ОД обеспечивают практически равномерный нагрев

поверхности стекла. За время проведения экспериментов (ок. 50 ч) изменения сопротивления панелей и появления дефектов обнаружено не было.

На рис. 4 приведены зависимости температуры на поверхности ОД от времени нагрева при различных уровнях удельной мощности. Прогрев образцов-демонстраторов осуществлялся до достижения стационарного состояния температуры на поверхности ОД.

Как видно из приведенных на рис. 4 результатов время для достижения стационарного состояния ОД-1 превышает 40 мин. Максимальная разница температур между поверхностью ОД и окружающей средой ΔT достигнута при удельной мощности 560 Вт/м^2 . При этом величина $\Delta T = 26,5 \text{ }^\circ\text{C}$. В случае использования ОД-2 время выхода на стационарный режим сокращается до 23–25 мин. При этом сопоставимый уровень удельной мощности позволяет получить более высокую разность температур ΔT по сравнению с ОД-1. Максимальная величина $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ достигнута при удельной мощности 311 Вт/м^2 .

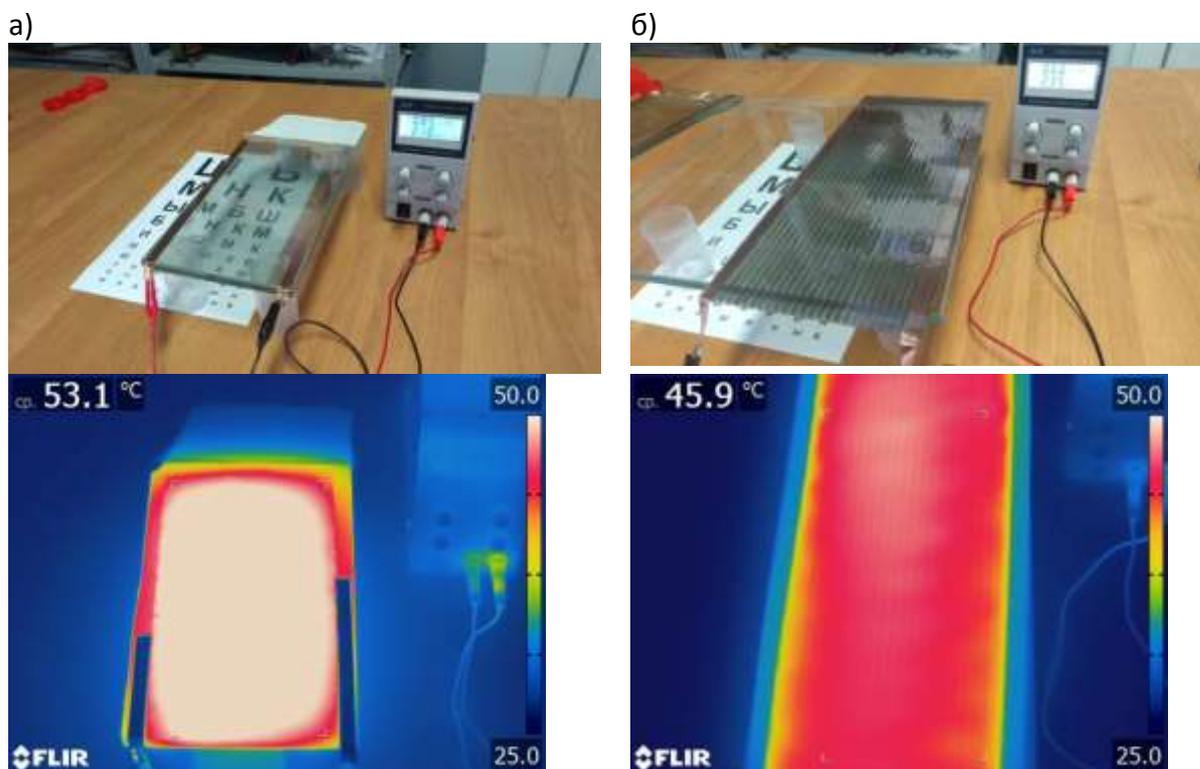


Рис. 3 – Изображения образцов демонстраторов ОД-1 (а), ОД-2(б) в видимом и тепловизионном диапазоне в режиме работы

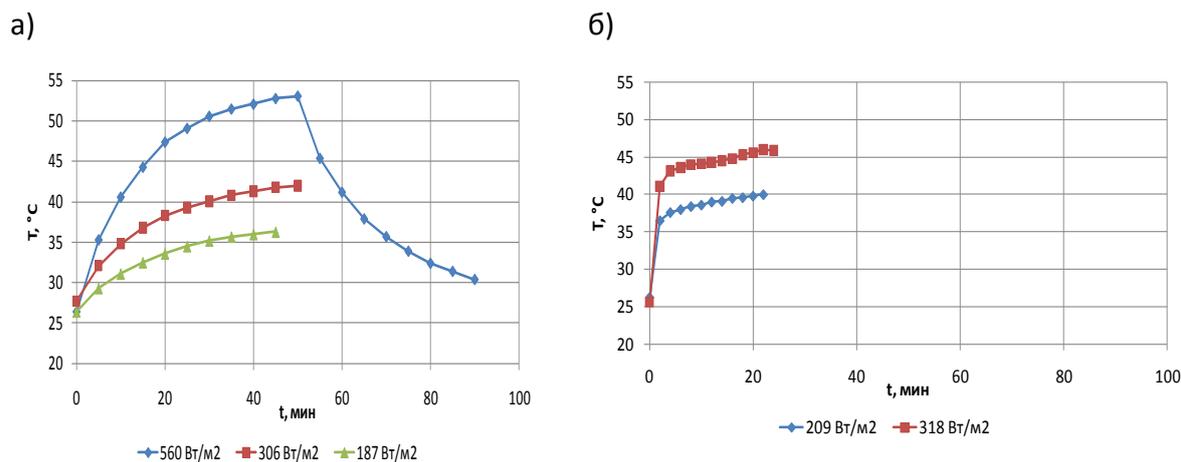


Рис. 4 – Зависимости температуры на поверхности ОД-1 (а) и ОД-2 (б) от времени нагрева при различных уровнях удельной мощности

Необходимо отметить, что приведенные результаты не учитывают воздействие на теплообмен ветра, который может существенно увеличить конвективный теплообмен и эффективно «захолаживать» поверхность нагревателя.

На рис. 5 приведены зависимости разности температур между поверхностью ОД и окружающей средой в зависимости от используемой удельной мощности.

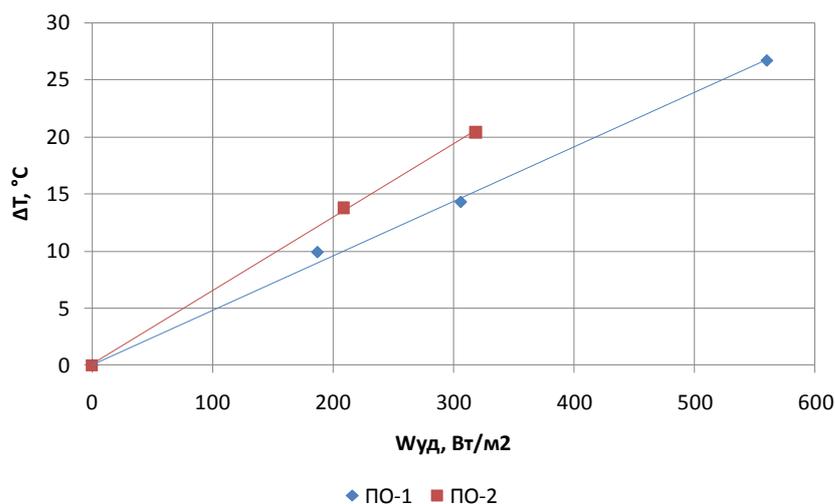


Рис. 5 – Зависимости разности температур между поверхностью ОД и окружающей средой ΔT от удельной мощности

Как видно из данных представленных на рис.3 в исследованном интервале удельных мощностей величина ΔT линейно зависит от потребляемой удельной мощности. Образец демонстратор ОД-2 является более эффективным нагревателем, чем ОД-1, что связано с уменьшением теплопотерь на прогрев стекла. Уровень удельной мощности для достижения $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (как правило в Московской области, температура при которой возможны обильные снегопады, составляет минус 10–минус 15 $^{\circ}\text{C}$) составляет 420 Вт/м² для ОД-1 и 311 Вт/м² для ОД-2.

Выводы

Показана принципиальная возможность использования прозрачных пленочных нагревателей для удаления снежного покрова со светоограждающих конструкций.

Для нагрева поверхности стеклопакета относительно температуры окружающей среды на $\Delta T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ потребуется около 420 Вт/м² при нанесении пленки-нагревателя непосредственно на поверхность стекла, и около 300 Вт/м² при использовании дополнительных панелей из сотового поликарбоната.

Принципиально, что нагреватели в виде панелей из сотового поликарбоната толщиной 4 мм оказываются более эффективными, чем нагреватель, который непосредственно приклеивается на поверхность стеклопакета. Кроме того использование в осенне-зимний сезон нагревательных панелей из поликарбоната, убираемых весной и летом, позволяет избежать появления термоупругих напряжений в стекле, которые могут привести к выходу из строя стеклопакетов.

Список литературы

1. System structures for windows, doors and front designs: reference book / edited by. N.L. Gavrilov-Kremichev and I.L. Nikolaeva. - Moscow: Communicatory-informational center «Modern Building Designs», 2007. 232 p.

2. http://www.domastroim.su/articles/krovlya/krovlya_1096.html
3. <https://www.mobiprof.ru/article/radioimpulsy-na-borbe-s-sosulkami/>
4. Jiang W., Huang Y., Sha A. A review of eco-friendly functional road materials // *Construction and Building Materials*. 2018. Т. 191. С. 1082–1092.
5. Богатов В.А., Крынин А.Г., Попков О.В., Хохлов Ю.А. Влияние двухосной деформации на свойства прозрачного электропроводящего покрытия, осажденного на ПЭТФ пленку методом реактивного магнетронного распыления // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. № 1. Ст. 06 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 25.05.2019). DOI:10.18588/2307-6046-2016-0-1-42-49.
6. Gorjanca T.C., Leonga D., Py C., Rotha D. Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering. // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 413. P. 181–185, Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Крынин А.Г. Влияние распределения магнитного поля на свойства ITO покрытия, получаемого на полимерной пленке методом реактивного магнетронного осаждения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. № 12. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2018). DOI:10.18577/2307-6046-2014-0-12-11-11.
7. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Березин Н.М., Крынин А.Г. Реактивное магнетронное осаждение ITO покрытия на полимерную пленку с применением секционированной системы подачи газов. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. № 5. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-7-7.
8. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения - основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
9. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки - основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. № 5. С. 8–18.

10. New electrically heated and bird-strike-resistant polymer glazing for aircraft. Kablov E.N., Semenova L.V., Bogatov V.A., Mekalina I.V., Krynin A.G., Aizatulina M.K. // *International Polymer Science and Technology*. 2018. Vol. 45. No. 5. P. 231–236.

11 The relaxation behavior of polymer glass based on polymethylmethacrylate and its consideration in the strength calculation of aircraft glazing. Kablov E.N., Yakovlev N.O., Mekalina I.V., Kharitonov G.M. // *Polymer Science. Series D*, 2017. Vol. 10. No. 2. P. 200–205.

12. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн.1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / Киев: Аверс. 2008. 244 с.

13. Jeong S.H., Lee J.W., Lee S.B., Boo J.H. Deposition of aluminum-doped zincoxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 435. P. 78–82.

14. Kan Zhanga, M. Wena, G. Chengb, X. Lia, Q.N. Menga, J.S. Liana, W.T. Zhenga. Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films. *Vacuum*. V. 99. 2014. P. 233–241.

15. Ellmer K., Welzel T. Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment // *Journal of Materials Research*. 2012. T. 27. №. 05. P. 765–779.

16. V. M. Elinson, P. A. Shchur, D. V. Kirillov, A. N. Lyamin, O. A. Silnitskaya Study of the Mechanical Characteristics of Single-Layer and Multilayer Nanostructures Based on Carbon and Fluorocarbon Coatings // *Pleiades Publishing, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018. Vol. 12, No. 2, pp. 342–345.

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

18. Мельников А.А., Щур П.А. Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ITO, SiO₂, TiO₂ АМИТ.

УДК 678

Использование машинного обучения для выявления взаимосвязей свойств материала и параметров изготовления на примере магнетронного распыления оптических покрытий

Мельников А.А., к.т.н.; Щур П.А.;

Богатов В.А., к.т.н.; Кондрашов С.В., д.т.н.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

Выявление и отслеживание зависимости свойств материала от технологических параметров изготовления может быть затруднено при наличии большого количества исходных компонент и/или физических и химических воздействий во время процесса изготовления. При наличии достаточной выборки таких техпроцессов помочь в этом может машинное обучение. В работе описан способ построения модели машинного обучения для выявления зависимостей во время магнетронного распыления оптических покрытий с фрагментами кода на Python. Модель может быть применена и к другим материалам и техпроцессам.

Ключевые слова:

машинное обучение, machine learning, магнетронное распыление, оптические покрытия, ионно-плазменные методы

Введение

В настоящее время машинное обучение является активно развивающимся направлением науки и техники. Эта область на стыке статистического анализа и информатики встречается там, где есть необходимость в обработке и выявлении зависимостей в больших объемах данных (big data), создании различного рода нейросетей (neural network) и искусственного интеллекта (ИИ, artificial intelligence). Об успехах и достижениях ИИ мы слышим с 90-х годов – так в 1997-ом ИИ IBM Deep Blue впервые обыграл чемпиона по шахматам Гарри Каспарова [1], а в 2016-ом ИИ Google Alpha GO обыграл чемпиона по Го [2], считавшейся самой сложной для обучения игрой для компьютера. Сейчас машинное обучение используется практически повсеместно: от прогнозирования доходов коммерческих организаций до составления таргетированной рекламы и рекомендаций в мобильных приложениях на смартфонах у каждого из нас. В той или иной степени ИИ сейчас умеет писать картины [3] и музыку [4, 5]. Наиболее шумевшими применениями являются Deep Fake [6] и Deep Voice [7] – средства для достоверной подмены визуального изображения и голоса личности с использованием глубинного обучения.

В применении машинного обучения в науке и социальной сфере можно выделить следующие направления:

- прогноз отказов сложных систем;
- улучшение метео-прогнозирования;
- развитие химического синтеза и теоретической химии;
- многомерная характеристика материалов;
- открытие новых соединений;
- выявление нарушений приватности данных и налоговых отчислений;
- сбор и сортировка научной литературы [8, 9].

В авиации интересным является предсказывание турбулентности с помощью машинного обучения [10]. Ниже предложен способ использования машинного обучения для изучения свойств материалов при их производстве.

Любой производитель стремится повысить качество и конкурентоспособность своей продукции, не увеличивая финансовые издержки. С этой точки зрения любой технологический процесс изготовления материала должен быть как можно более воспроизводимым и повторяемым во избежание увеличения количества брака. Однако, при значительном количестве исходных сырьевых компонентов и/или при большом количестве физических и химических воздействий (давление, температура, реакция с кислородом и т. д.), отследить зависимости и влияние всех переменных на качество материала достаточно сложно. В настоящей работе предлагается подход к выявлению зависимостей и изучению влияния параметров изготовления на выходные свойства материала с использованием машинного обучения. Все, что нужно для его реализации – структурированная таблица с параметрами процесса и свойств материала с достаточной выборкой и компьютер. Все используемое программное обеспечение – свободное с возможностью установки на все современные операционные системы. В качестве примера разбирается случай изготовления оптических покрытий (тонких металлических пленок и электропроводящих оксидов) методом реактивного магнетронного распыления [11]. В таблицах приводятся обезличенные условные параметры.

Подготовка программной среды

В настоящей работе использовались следующие программные компоненты и основные библиотеки:

- python v.3.7.6 [12];
- pandas v.1.0.1 [13];
- scikit-learn v.0.22.1 [14];
- numpy v.1.18.1 [15];

– matplotlib v.3.1.3 [16].

Все использованное программное обеспечение и библиотеки находятся в свободном доступе и устанавливаются согласно инструкциям на официальных сайтах.

Далее будут представлены фрагменты кода на Python, в оригинале выполненного в формате Jupyter Notebook для удобства отображения графических данных.

Загрузка библиотек и исходных данных

В настоящее время наиболее распространенной и полной библиотекой с известными моделями машинного обучения, необходимыми алгоритмами обработки данных, методами оценки и валидации моделей, является библиотека Scikit-learn. В том числе из-за этого большинство алгоритмов машинного обучения пишется на Python. Следующей необходимой библиотекой является библиотека Pandas, являющейся распространенным и удобным фреймворком для работы с большими массивами данных. Пример кода с установкой библиотек:

```
# Импорт полезных библиотек
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.cm as cm
import matplotlib.tri as tri
import seaborn as sns
import numpy as np
from sklearn.experimental import enable_hist_gradient_boosting
from sklearn.ensemble import (RandomForestRegressor,
AdaBoostRegressor, BaggingRegressor, ExtraTreesRegressor,
GradientBoostingRegressor, StackingRegressor, VotingRegressor,
HistGradientBoostingRegressor)
from sklearn.metrics import mean_absolute_error
from sklearn.model_selection import train_test_split
```

```

from sklearn.preprocessing import OrdinalEncoder
from sklearn.impute import SimpleImputer
from sklearn.preprocessing import OneHotEncoder
from sklearn.compose import ColumnTransformer
from sklearn.pipeline import Pipeline
from sklearn.model_selection import cross_validate
from sklearn.feature_selection import mutual_info_regression
from xgboost import XGBRegressor
from sklearn.linear_model import LinearRegression, Ridge, SGDRegressor
from sklearn.neighbors import KNeighborsRegressor
from sklearn.decomposition import PCA
    
```

Загружаем данные в данном случае из формата .csv с разделителями точкой с запятой:

```

# Загрузка данных из таблицы и вывод первых рядов
data_file_path = 'thin_me_data.csv'
source_data = pd.read_csv(data_file_path, ';')
source_data.head()
    
```

Таблица 1

Пример вывода первых рядов загруженных данных

Index	Name	Ps	Pn	t	Temp	I	U	Ar	dinf	A	T	Wdop	d	R	sig	alf
0	07.10.2020	0.0016	0.026	2.00	31.0	1	321	270.0	26.1	16.7	58.70	0	12.5	15.5	24719	9592626
1	7-10-20-2	0.0017	0.032	1.00	31.0	1	321	277.0	12.8	35.8	42.00	0	NaN	50000000.0	0	48237231
2	08.10.2020	0.0015	0.030	1.50	30.0	1	320	281.0	19.9	31.5	49.10	0	NaN	19000000.0	0	24856550
3	8-10-20-2	0.0015	0.032	2.50	32.0	1	321	276.0	34.2	21.2	49.70	0	15.1	9.0	32451	10375745
4	09.10.2020	0.0015	0.028	1.75	30.0	1	321	280.0	24.0	30.8	47.16	0	NaN	118.0	3537	20978706

Данные успешно загрузились во фреймворк, теперь необходимо их корректная обработка.

Обработка признаков (Feature engineering)

Одной из наиболее значимых частей построения модели машинного обучения является обработка признаков – тех характеристик, по которым наша модель будет обучаться. В нашем частном случае мы стремимся

отследить влияние параметров техпроцесса на какое-либо свойство материала. Тогда свойство материала является выходной характеристикой – целью (target), а параметры техпроцесса изготовления – тем, от чего зависит цель – признаками (features).

Для предотвращения утечки целевых данных (target leakage) необходимо выделить набор потенциальных целей из набора признаков. В качестве основных свойств покрытий возьмем свойства alf и sig – условный удельный коэффициент поглощения видимого излучения и электропроводность оптических покрытий соответственно. Если целей несколько предлагается поочередно обучить модель для изучения влияния признаков на каждую индивидуальную цель (например, сначала в качестве цели берем sig, затем alf в нашем случае). Для корректного обучения необходимо, чтобы все значения цели для каждого ряда были известны, поэтому необходимо удалить ряды с отсутствующими значениями цели. Далее уберем из набора параметры, от которых точно не зависят свойства наших покрытий, такие как дата процесса (name) и другие (удалим соответствующие столбцы из массива данных). Пример кода:

```
# Выбор потенциальных целей (все интересующие выходные свойства
материала)
potential_targets = ['sig', 'alf']
# Выбор основной цели ('sig')
target = potential_targets[0]
# удаление рядов с пустыми значениями для потенциальных целей
X = source_data[source_data[potential_targets[0]].notna()]
X = X[X[potential_targets[1]].notna()]
potential_targets.remove(target)
# Ручное удаление признаков, которые точно не влияют на цели (свойства
материала)
exclude_other = ['Name', 'I', 'A', 'T', 'R']
X = X.drop(exclude_other, axis=1)
```

Как видно из таблицы 1, в нашем массиве данных имеются данные с отсутствующими значениями признаков (NaN), для подготовки модели нужно от них избавиться. Можно применить следующий подход: если относительное количество данных велико ($> \sim 50\%$) целесообразно будет удалить признак целиком (удалить столбец), если меньше – либо удалить ряд с отсутствующим значением, либо заменить NaN на среднее значение признака (опционально с добавлением столбца с информацией о внесении замещения). Здесь применим последний метод. Помимо имеющихся признаков иногда целесообразно добавить производные признаки (в нашем случае например, добавим условную скорость нанесения покрытия v , равную толщине d деленную на время t). Регрессионная модель обучается тем лучше, чем более близка связь между признаками и целью к линейной, нужно стараться этим пользоваться при создании синтетических признаков из общих соображений о техпроцессе. Код:

```
# Замещение отсутствующих данных на среднее для столбца
X_column_names = X.columns
imputer = SimpleImputer()
X = pd.DataFrame(imputer.fit_transform(X))
X.columns = X_column_names
# Добавление синтетических признаков
X['V'] = X['d'] / X['t']
X['Vinf'] = X['dinf'] / X['t'] / 60 * 1000
X.head()
```

Таблица 2

Пример вывода загруженных данных

Index	Ps	Pn	t	Temp	U	Ar	dinf	Wdop	d	sig	alf	V	Vinf
0	0.0016	0.026	2.00	31.0	321.0	270.0	26.1	0.0	12.500000	24719.0	9592626.0	6.250000	217.500000
1	0.0017	0.032	1.00	31.0	321.0	277.0	12.8	0.0	15.121053	0.0	48237231.0	15.121053	213.333333
2	0.0015	0.030	1.50	30.0	320.0	281.0	19.9	0.0	15.121053	0.0	24856550.0	10.080702	221.111111
3	0.0015	0.032	2.50	32.0	321.0	276.0	34.2	0.0	15.100000	32451.0	10375745.0	6.040000	228.000000
4	0.0015	0.028	1.75	30.0	321.0	280.0	24.0	0.0	15.121053	3537.0	20978706.0	8.640602	228.571429

По данным таблицы 2 видим, что отсутствующие данные заместились на средние значения и появились два новых синтетических признака. Модель готова к обучению. Стоит отметить, что данная модель предназначена для демонстрации и сильно упрощена. Тут не разбираются такие операции как обработка категориальных и булевых данных, анализ основных компонент, обработка цели и т.п. Также здесь не приводится код некоторых вычислительных функций и операций построения графиков.

Перед обработкой и выбором модели стоит применить анализ на взаимную информацию (Mutual Information) между признаком и целью и/или другим признаком. Уровень взаимной информации имеет примерно такой же смысл как коэффициент корреляции, но для всех (не только линейных) видов зависимостей. Важной чертой такого анализа является возможность отследить некоторые закономерности параметров еще до обучения модели. Код:

```
# Определение функции расчета уровня MI
def GetMIScores(X, y, discrete_features):
    mi_scores = mutual_info_regression(X, y,
discrete_features=discrete_features)
    mi_scores = pd.Series(mi_scores, name="MI Scores",
index=X.columns)
    mi_scores = mi_scores.sort_values(ascending=False)
    return mi_scores

# Выделение основной цели y из набора признаков X
y = X.pop(target)
X = X.drop([cname for cname in potential_targets], axis=1)
# Расчет уровня взаимной информации признаков с целью
mi_scores = GetMIScores(X, y, False)
plt.figure(dpi=100, figsize=(5, 3))
PlotMIScores(mi_scores, target)
```

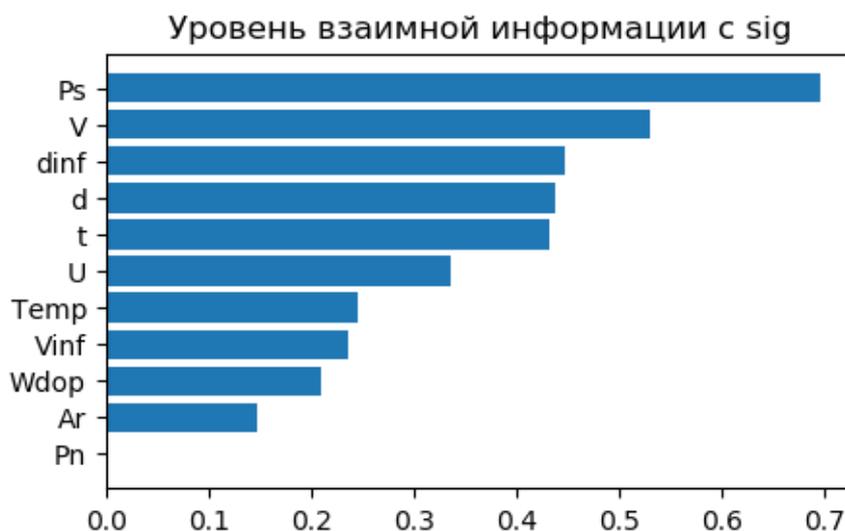


Рис. 1 – Уровень взаимной информации признаков с целью

Из представленных данных о взаимной информации, можем отметить, что больше всего с целью коррелируют параметры Ps и V, являющимися условными значениями начального вакуума и скорости напыления. Для тонких пленок металлов эта зависимость имеет смысл – так при высоком значении начального вакуума, в камере остаются адсорбированные молекулы кислорода, и их оказывается достаточно для окисления металлов во время распыления, что негативно сказывается на электропроводности. Скорость нанесения может влиять на параметры островковой структуры и сплошность металлического покрытия, что также отражается на электропроводности. Однако, важно не забывать, что наличие высокого значения взаимной информации не включает в себя причинно следственную связь и может включать в себя ложно положительную корреляцию.

Обучение модели и результаты

Набор признаков готов, теперь можно перейти к непосредственному обучению модели. Среди вариантов моделей обучения были перепробованы различные модели линейной регрессии (LinearRegression), дерева/случайного леса принятия решений (RandomForestRegressor, ExtraTreesRegressor, и т. д.) методом ближайших соседей (KNeighborsRegressor), градиентного спуска

(SGDRegressor, GradientBoostingRegressor) и др. Лучше всего удалось обучить модель градиентного спуска с оптимизацией функции потерь GradientBoostingRegressor с параметрами модели близкими к умолчанию. Качество модели оценивалось по среднему абсолютному отклонению предсказанного значения от действительного и коэффициенту расхождения (explained variance, лучшее значение равно единице) с применением перекрестной проверки (cross-validation) по всей выборке. Так как выборка данных ограничена, применяется именно такой метод, а не разделение набора данных на набор для тестирования и набор для валидации.

При обучении модели варьировались различные комбинации признаков, наилучшие параметры были достигнуты при удалении нескольких признаков из набора. Код:

```
# Удаление признаков, приведшее к улучшению модели
X.drop(['Ar', 'dinf', 'Vinf', 'V'], axis = 1, inplace=True)
# Выбор модели обучения и ее параметров
# model = RandomForestRegressor(n_estimators=130, max_depth = 90,
# criterion = 'mae')
# model = XGBRegressor(n_estimators=130,
#                       learning_rate = 0.05,
#                       random_state = 0)
# model = LinearRegression()
# model = Ridge()
# model = SGDRegressor()
# model = AdaBoostRegressor()
# model = BaggingRegressor()
# model = ExtraTreesRegressor()
# model = StackingRegressor()
# model = VotingRegressor()
# model = HistGradientBoostingRegressor()
# model = KNeighborsRegressor()
model = GradientBoostingRegressor() # лучшая модель в этом случае
# Применение перекрестной проверки (cross-validation)
scores = cross_validate(model, X, y,
                       cv=5,
                       scoring=['neg_mean_absolute_error',
                                'explained_variance'])
MAEs = -1 * scores['test_neg_mean_absolute_error']
```

```

variances = scores['test_explained_variance']
# Вывод на печать абсолютного отклонения (MAE) и коэффициента
расхождения (explained variance)
print ('Mean MAE: {0:.0f}, StDev MAE: {1:.0f}'.format(np.mean(MAEs),
np.std(MAEs)))
for x in MAEs:
    print('{:.0f}'.format(x), end = ' ')
print()
print ('Mean explained variance: {0:.2f}, StDev explained variance:
{1:.2f}'.format(np.mean(variances), np.std(variances)))
for x in variances:
    print('{:.2f}'.format(x), end = ' ')
out:
Mean MAE: 7562, StDev MAE: 2094
8592 6731 10973 4751 6763
Mean explained variance: 0.61, StDev explained variance: 0.18
0.40 0.44 0.86 0.79 0.57

```

Теперь модель можно обучить по всей выборке X. После обучения для оценки степени влияния признаков X на цель y используется коэффициент перестановки (permutation importance), показывающий как сильно меняется предсказание цели при случайной перестановке соответствующего признака. Стоит отметить, что эта величина характеризует не истинную зависимость признака от цели, а то, как модель обучилась принимать решения. Код:

```

# Обучение модели
model.fit(X, y)
# Расчет коэффициента перестановки для признаков
import eli5
train_X, val_X, train_y, val_y = train_test_split(X, y,
random_state=0)
perm = eli5.sklearn.PermutationImportance(model,
random_state=0).fit(val_X, val_y)
eli5.show_weights(perm, feature_names = val_X.columns.tolist())
out:

```

Weight	Feature
--------	---------

Weight	Feature
1.1921 ± 1.0202	Ps
0.1644 ± 0.0816	t
0.0136 ± 0.0136	d
0.0126 ± 0.0007	Wdop
0.0117 ± 0.0095	U
0.0086 ± 0.0043	Pn
0.0050 ± 0.0032	Temp

По полученным данным следует сделать вывод, что наиболее важным фактором, определяющим предсказания модели является параметр Ps, за ним на порядок меньше параметр t, и за ним еще на порядок меньше все остальные. Для лучшей визуализации рекомендуется построить графики частичных разностей от двух переменных (partial difference plot), это поможет увидеть как именно выбранные признаки влияют на значения цели. Ниже дана зависимость параметра sig тонких пленок металлов для двух наиболее важных признаков. Стоит отметить, что модель предпочла обучиться по условному времени нанесения t, нежели по условной оптической толщине d. Это может связываться с отклонением показателей преломления и отличием оптической толщины от физической для тонких пленок металлов и с тем, что в данном случае распыление производилось при одинаковой мощности для всех процессов. Скорость нанесения в данном случае модель не воспринимала как существенный признак. В других случаях модель обучилась бы иначе. Код:

```
# Вывод графиков частичных разностей цели и двух влияющих признаков
```

```
from pdpbox import pdp, get_dataset, info_plots  
features_to_plot = ['Ps', 't']
```

```
inter1 = pdp.pdp_interact(model=model, dataset=X,  
model_features= X.columns, features=features_to_plot)  
pdp.pdp_interact_plot(pdp_interact_out=inter1,  
feature_names=features_to_plot, plot_type='contour',  
plot_params = {'title' : ("влияние на " + target),  
'subtitle': None} )  
plt.show()
```

out:

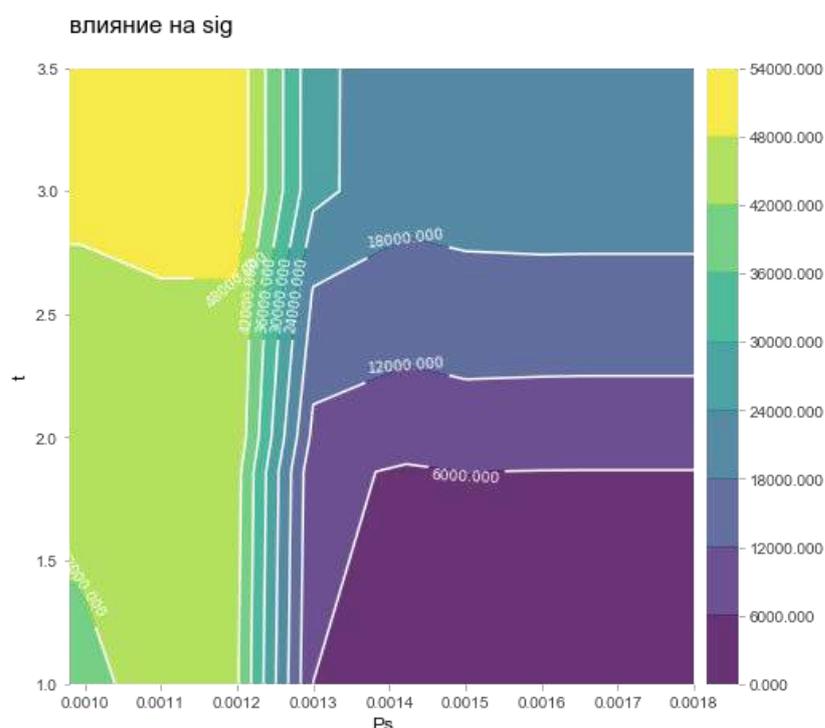


Рис. 2 – Обученная зависимость цели sig от признаков Ps, t для тонких пленок металлов

При добавлении в камеру кислорода для реактивного магнетронного распылении оксидов техпроцесс становится существенно более сложным, так как наряду с прежними факторами влияние кислорода может быть как прямым (подача кислорода влияет на степень окисления материала), так и косвенным (кислород влияет на степень закисления поверхности мишени, что в свою очередь сказывается на скорости распыления, форме конуса распыления и пр. Так, введение одного дополнительного параметра может

существенно сказаться на усложнении системы. Для этой более сложной системы была построена более сложная модель с использованием замещения основных компонент и категориальных признаков. В отличие от распыления тонких металлов после обучения модель посчитала определяющими значительное количество факторов, среди которых условные мощность распыления мишени, мощность ионного ассистирования, расстояние от мишени до подложки, скорость напыления и другие. Пример зависимости цели σ от условной мощности распыления и синтетического признака PC1_OOV (основной компоненты от скорости напыления и натекания кислорода) представлена на рисунке 3. Видно, что существует область PC1_OOV и W, при которых цель принимает наиболее высокие значения.

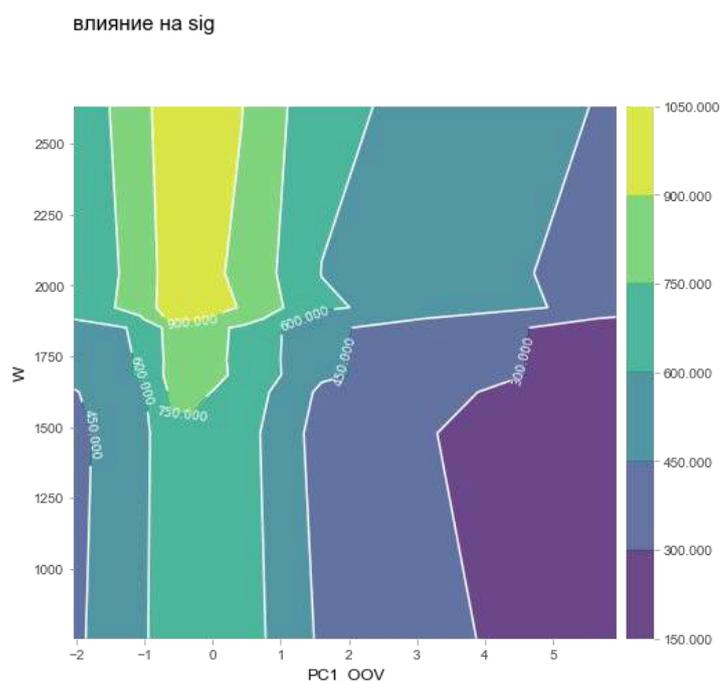


Рис. 3 – Обученная зависимость цели σ от признаков PC1_OOV, W для электропроводящих оксидных пленок

Для лучшей визуализации, как работает обученная модель, можно построить граф дерева принятия решений:

```
# Визуализация графа дерева принятия решений
from sklearn.tree import export_graphviz
```

```
import graphviz
# Введем номер случайного дерева 42
sub_tree_42 = model.estimated_estimators_[42, 0]
dot_data = export_graphviz(
    sub_tree_42,
    out_file=None, filled=True, rounded=True,
    special_characters=True,
    proportion=False, impurity=False)
graphviz.Source(dot_data)
```

out:

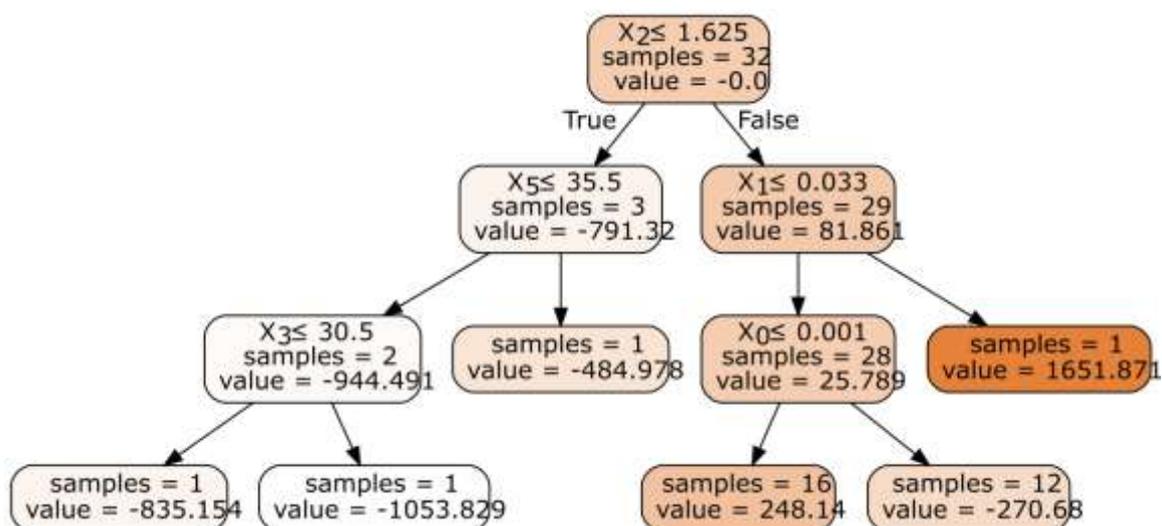


Рис. 4 – Граф дерева принятия решений модели

По результатам обучения модель выбирает и «запоминает» некоторые реперные точки (числовые значения) признаков. Затем на вход модели поступает ряд со значениями признаков (X_1 , X_2 , X_3 и т.д.), для которого необходимо выполнить предсказание. Модель сравнивает поступившие значения (X_1 , X_2 , X_3 и т.д.) с реперными (начиная с вершины графа на рис. 4), на основании чего принимает решение о значении цели (value, у подножии графа на рис. 4). Совокупность таких случайных деревьев (random forest) выдает значение цели, взвешенное от каждого дерева.

Таким образом, в представленной работе было продемонстрировано выявление зависимости электропроводности тонких пленок металлов и

оксидов от параметров техпроцесса с использованием машинного обучения. Указанный подход может быть применен и для анализа других техпроцессов и материалов при наличии достаточной выборки.

Список литературы

1. Campbell M., Hoane Jr A. J., Hsu F. Deep blue //Artificial intelligence. – 2002. – Т. 134. – № 1–2. – С. 57–83.
2. Wang F.Y. et al. Where does AlphaGo go: From church-turing thesis to AlphaGo thesis and beyond //IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica. – 2016. – Т. 3. – № 2. – С. 113–120.
3. Stephensen J.L. Towards a Philosophy of Post-creative Practices?– Reading Obvious“Portrait of Edmond de Belamy” //Politics of the Machine Beirut 2019 2. – 2019. – С. 21–30.
4. Jin C. et al. A style-specific music composition neural network //Neural Processing Letters. – 2020. – Т. 52. – С. 1893–1912.
5. Coca A.E., Corrêa D.C., Zhao L. Computer-aided music composition with LSTM neural network and chaotic inspiration //The 2013 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN). – IEEE, 2013. – С. 1–7.
6. Güera D., Delp E.J. Deepfake video detection using recurrent neural networks //2018 15th IEEE international conference on advanced video and signal based surveillance (AVSS). – IEEE, 2018. – С. 1–6.
7. Arık S.Ö. et al. Deep voice: Real-time neural text-to-speech //International Conference on Machine Learning. – PMLR, 2017. – С. 195-204.
8. Rudin C., Wagstaff K. L. Machine learning for science and society //Mach Learn (2014) 95:1–9
DOI 10.1007/s10994-013-5425-9. – 2014.xdfg
9. Butler K.T. et al. Machine learning for molecular and materials science //Nature. – 2018. – Т. 559. – №. 7715. – С. 547–555.

10. Williams J.K. Using random forests to diagnose aviation turbulence //Machine learning. – 2014. – Т. 95. – №. 1. – С. 51–70.

11. Мельников А.А., Щур П.А. Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ITO, SiO₂, TiO₂ // Труды ВИАМ. 2019. №8 (80). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66.

12. <https://www.python.org>

13. <https://pandas.pydata.org>

14. <https://scikit-learn.org>

15. <https://numpy.org>

16. <https://matplotlib.org>

УДК 53.082.5

Современные системы контроля толщины тонкопленочных покрытий, используемые для нанесения на авиационное остекление и приборную оптику

Просовский Ю.О.; Буднев А.Ю.;

Просовский О.Ф.; Исамов А.Н.

yurikobninsk@mail.ru;

p.peregud@yandex.ru;

pof@mail.ru;

lab37@technologiya.ru

Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина» (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»)

Аннотация:

В работе рассматриваются системы контроля толщины наносимых оптических покрытий. Рассмотрена классификация современных систем контроля и области применения. Приведены структурные схемы косвенного и прямого систем контроля, а также реализация прямой системы контроля, применяемой для изготовления покрытия на авиационном остеклении.

Ключевые слова:

оптические покрытия, системы контроля, косвенный контроль, прямой контроль

Введение

На сегодняшний день – оптические системы контроля являются неотъемлемой частью любой вакуумной напылительной установки. Дело в том, что без качественной системы контроля невозможно получить хорошее оптическое покрытие, каким бы совершенным не было остальное вакуумное оборудование установки. С каждым годом, все более и более высокие требования предъявляются к качеству напыляемых покрытий, что вынуждает разработчиков искать все более новые, точные и совершенные методы контроля оптических покрытий.

1. Современная номенклатура и области реализации систем контроля

В настоящее время, системы контроля делятся на несколько групп и предназначены для решения самых различных задач. Современная классификация систем контроля толщины напыляемых покрытий приведена на рисунке 1 [1].



Рис. 1 – современная классификация систем контроля толщины оптических покрытий

Как можно видеть, существуют системы прямого и косвенного контроля, системы широкополосного и монохроматического контроля. Сегодня, оптические покрытия применяются практически во всех сферах

нашей жизни - медицина, транспорт, военная отрасль (рисунок 2), и для воспроизведения той или иной оптической конструкции, разработанной под решение конкретных задач, необходимо обладать таким типом системы контроля, которая наилучшим образом подходит для достижения поставленной цели.



Рис. 2 – Области применения оптических покрытий

2. Системы косвенного контроля толщины напыляемых покрытий

Принцип работы современных систем контроля основан на изменении величины пропускания или отражения при нанесении покрытия на тестовое стекло. В современных вакуумных напылительных установках система контроля толщины покрытий выполняется комбинированной. Узел косвенной системы контроля представляет собой цилиндр, который неподвижно монтируется в центре куполообразного вращающегося подложкодержателя. Внутри цилиндра располагается держатель нескольких кварцевых датчиков и держатель тестовых стекол. Конструкция узла комбинированной системы контроля позволяет использовать несколько сменных оптических свидетелей, для того чтобы при длительном напылительном процессе, при большом количестве слоев можно было обнулить накопившиеся погрешности без остановки процесса, путем автоматической смены свидетеля. Также в случае нанесения толстых покрытий имеется возможность автоматической смены кварцевых датчиков. Пример узла с оптическим свидетелем приведен на рисунке 3.



Рис. 3 – Модуль системы косвенного контроля толщины напыляемого покрытия

Однако, данная система контроля имеет существенный недостаток. Дело в том, что сама деталь, на которую наносится покрытие и тестовое стекло находятся в разных условиях нанесения покрытия. Существенным является то, что при работе электронно-лучевой пушки катод испытывает большие термические нагрузки и может изменять свое положение (смещаться) и деформироваться. Это приводит к изменению положения пятна электронов в тигле. Также происходит испарение материала в тигле и меняется форма кратера, из которого происходит испарение материала. Это приводит к тому, что происходит изменение телесного угла (от φ в начале процесса, к φ' в конце) потока паров испаряющегося вещества в ходе технологического процесса (рисунок 4).

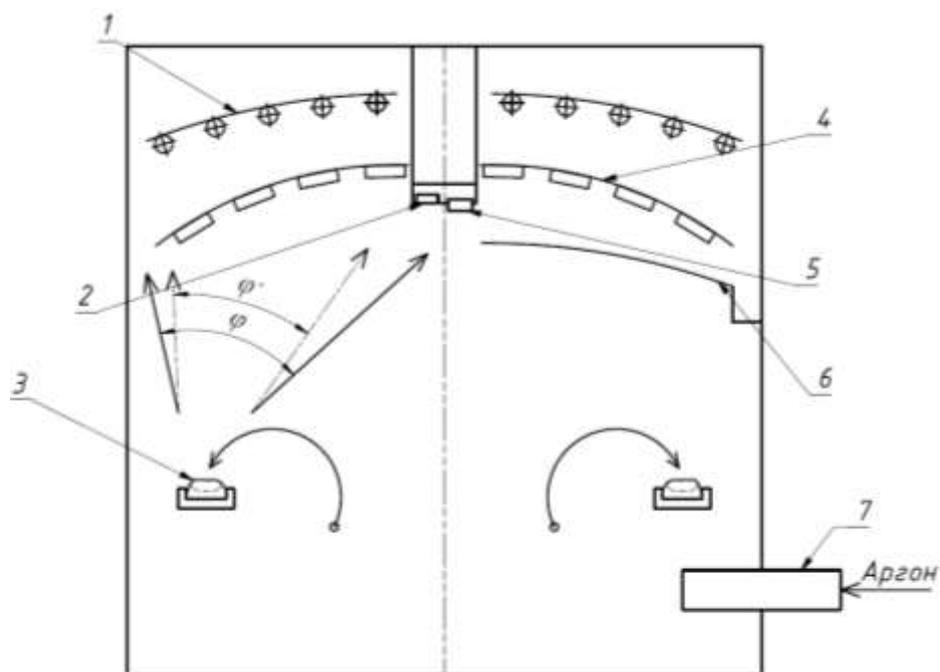


Рис. 4 – Изменение телесного угла при испарении материала из тигля:
 1 – нагревательная система; 2 – оптический свидетель; 3 – тигель с материалом;
 4 – подложкодержатель; 5 – кварцевый датчик; 6 – выравнивающий экран;
 7 – flow-controller

Из-за этого, происходит несоответствие нанесения толщины покрытия на подложку и на тестовое стекло и возникают ошибки выполнения дизайна покрытия. При использовании систем косвенного контроля очень сложно напылять без ошибок интерференционные светофильтры с числом слоев дизайна 40 и больше.

3. Система прямого широкополосного контроля

Система прямого широкополосного оптического контроля [2] лишена ранее перечисленных недостатков и обладает следующими особенностями:

Во-первых, данная система обладает наиболее полной информацией о наносимой тонкой пленке по сравнению с другими системами оптического контроля. Обладая данными спектральной зависимости покрытия в заданном диапазоне длин волн, представляется возможным определить спектральную дисперсию оптических констант напыляемых пленок h , n , k (где h – толщина покрытия, n – показатель преломления слоя, k – коэффициент поглощения) непосредственно во время формирования покрытия на изделии в вакууме. На

рисунке 5 приведена структурная схема предлагаемой системы прямого широкополосного оптического контроля толщины напыляемых покрытий.

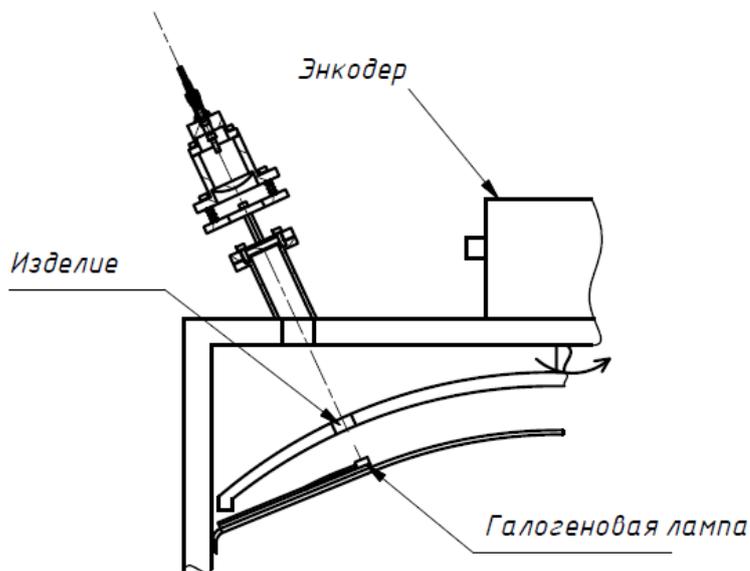


Рис. 5 – Структурная схема системы контроля

Как правило, современное оборудование комплектуется ионными источниками ассистирования процесса напыления, что, в свою очередь, обеспечивает неизменность оптических констант при извлечении изделия с покрытием на воздух из вакуумной камеры. Данный факт является неоспоримым преимуществом современного напылительного оборудования.

Во-вторых, функционирование современной широкополосной системы прямого оптического контроля подразумевает проведение трех циклов измерения на каждом обороте подложкодержателя. Это обусловлено необходимостью получить высокоточные измерения. На рисунке 6 показан подложкодержатель, на котором выделено 3 области, имеющие отношения к системе прямого оптического контроля [3]:

- Область 1 – изделие, по которому производится измерение спектральной зависимости коэффициента пропускания напыляемого покрытия.
- Область 2 – участок подложкодержателя, не пропускающий излучение – измерение темнового тока (пропускание – 0 %)

- Область 3 – отверстие, в котором производится измерение коэффициента пропускания 100 %.



Рис. 6 – Пример действующей широкополосной системы оптического контроля

Особенностями предлагаемого современного метода системы прямого широкополосного оптического контроля толщины являются:

- 1) Проведение измерения коэффициента пропускания выполняется на вращающемся в вакууме изделии закрепленном на подложкодержателе
- 2) Для обеспечения высокой точности измерения применяется цифровой энкодер вращающегося подложкодержателя, что позволяет производить измерение практически в одной и той же физической точке изделия.
- 3) Измерение на каждом обороте подложкодержателя выполняется в 2 основных этапа: калибровка и измерение. Калибровка заключается в измерении пропускания 100 % и 0 % (области 2 и 3 на рис. 6), и только после этого производится измерение на самом изделии (область 1 на рис. 6)
- 4) Широком диапазоне измерения спектральных зависимостей (400 нм–1100 нм)
- 5) Применение математического аппарата для обработки информации о спектральной зависимости пропускания (отражения) наносимых покрытий в широком диапазоне длин волн позволяет проводить реанализ конструкции напыляемого покрытия, и в ходе выполнения технологического процесса нанесения оставшимися ненапыленными слоями покрытия нивелировать ошибки, возникшие при напылении предыдущих слоев
- 6) Обеспечивается практически полное совпадение рассчитанных и практически полученных спектральных зависимостей.

На рисунке 7 приведены спектральные характеристики светофильтров, полученных в 3-х разных процессах при использовании системы косвенного контроля с оптическим свидетелем в центре. На выноске рисунка 7 более детально показан разброс параметров $\lambda_{0,5}$ -14нм в спектральном диапазоне длин волн 605–620 нм. Данный разброс на практике приводит к тому, что часть изготовленных деталей окажутся бракованными. Если более детально проанализировать ход кривых, показанных на выноске рисунка 7, то можно утверждать, что присутствуют достаточно большие погрешности - анализ с помощью программы OptiRe показывает случайные отклонения толщин слоев при воспроизводстве оптической конструкции на уровне 3–5 %. Различный ход кривых в каждом из процессов свидетельствует о присутствии несистематической погрешности, что существенно осложняет автоматизацию процесса нанесения и контроля покрытия технологом. (OptiRE предназначен для постпроизводственной характеристики оптических покрытий на основе спектральных фотометрических и/или эллипсометрических данных. Входит в программный пакет OptiLayer.)

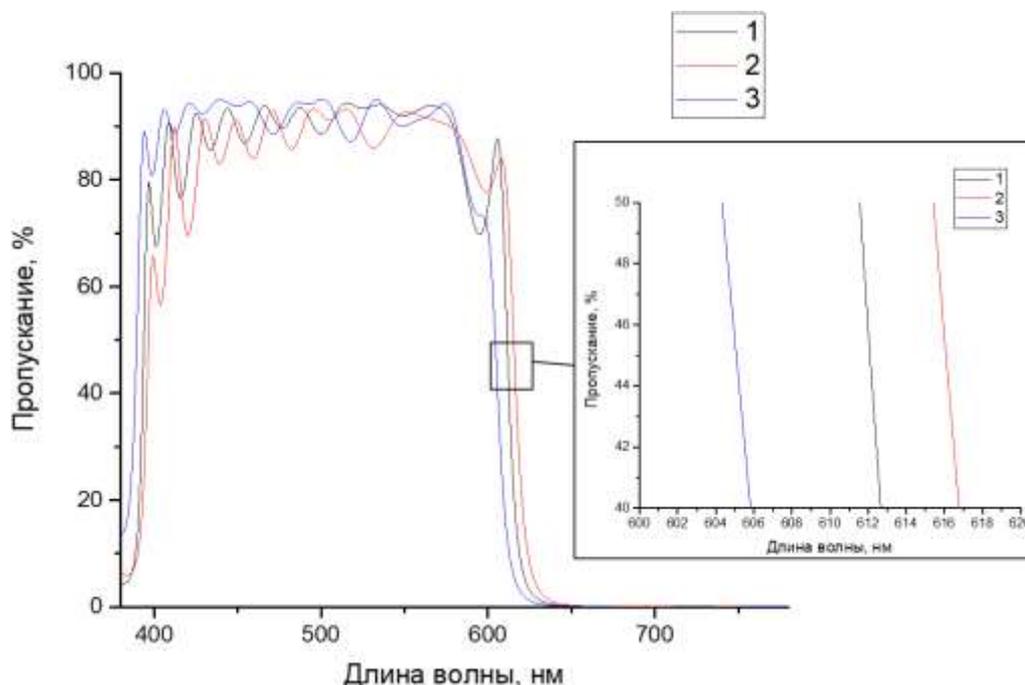


Рис. 7 – Спектральные характеристики отрезающего светофильтра, полученного в ходе трех технологических процессов, с использованием системы контроля с оптическим свидетелем в центре камеры

Причиной возникновения столь больших ошибок воспроизводства толщин слоев, скорее всего, является изменение телесного угла потока паров испаряемого вещества из тигля, ввиду изменения формы кратера вещества в тигле, в ходе длительного технологического процесса, который занимает 4–5 часов. В результате этого, на свидетель и на изделие наносятся пленки, отличающиеся друг от друга по толщине. Данные погрешности носят несистематический характер, зависят от многих факторов, и в большинстве случаев крайне сложно прогнозируются.

На рисунке 8 показаны графики спектральных зависимостей светофильтров, полученных в ходе трех разных технологических процессов с использованием прямого оптического контроля толщины наносимых покрытий.

Выноска рисунка 6 более детально показывает разброс параметра $\lambda_{0.5}$ - разброс составляет 3 нм, что обеспечивает высокую воспроизводимость результатов от процесса к процессу.

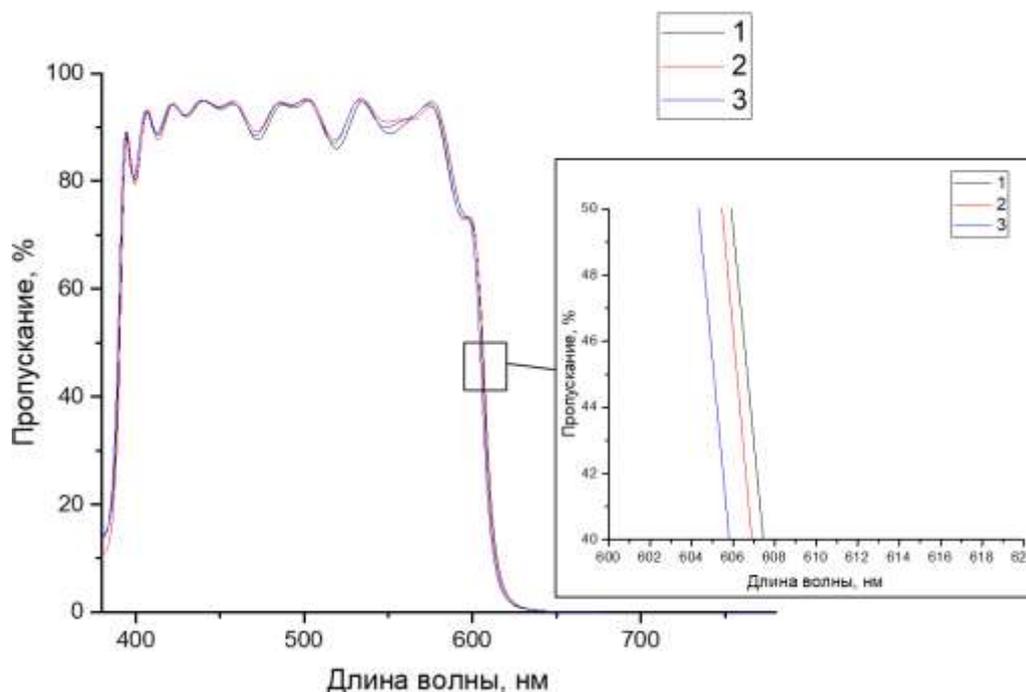


Рис. 8 – Спектральные характеристики отрезающего светофильтра, полученного в ходе трех технологических процессов, с использованием прямого оптического контроля

Анализ хода кривых, детально показанных на выноске рисунка 8, позволяет утверждать, что в ходе нанесения слоев оптической конструкции, благодаря использованию прямого оптического контроля в серии из трех процессов соблюдалась высокая точность воспроизводства отдельных слоев от процесса к процессу. Анализ полученных результатов с помощью программы OptiRe показал наличие отклонений реально нанесенных слоев от расчетных, менее 0,5 %.

Как можно видеть из рисунков 7, 8 система прямого контроля обеспечивает наилучшую воспроизводимость, а следовательно, и наибольшую стабильность от процесса к процессу тонкопленочных покрытий.

4. Система прямого контроля толщины наносимых оптических покрытий для авиационного остекления

Кроме систем контроля, работающих на пропускание, возникает необходимость проектирования систем контроля, работающих на отражении излучения от контрольного образца. Принцип работы данной системы отличается от систем прямого контроля, работающих на пропускание тем, что калибровка происходит в самом начале процесса: снимается темновой ток и измеряется отражение чистой подложки. Далее, в процессе нанесения происходит измерение отражения от подложки с покрытием на каждом обороте вращения подложкодержателя. Полученная спектральная зависимость отражения выводится в реальном времени на экран оператора. Очевидно, что данный тип систем прямого контроля менее точный, чем системы, работающие на пропускание (ввиду того, что калибровка происходит на каждом обороте вращения подложкодержателя), но он полностью справляется с поставленной задачей. Реализация данной системы контроля приведена на рисунке 9.



Рис. 9 – Реализация системы прямого контроля, работающей на отражение

Заключение

Таким образом, в рамках данной работы были рассмотрены различные типы систем контроля, предназначенных для нанесения покрытий как приборной оптики, так и авиационного остекления.

Список литературы

1. Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. / Справочник технолога-оптика – СПб.: Политехника. 2004. 679 с.
2. Просовский О.Ф., Буднев А.Ю., Денисов Д.Г., Барышников Н.В., Просовский Ю.О. Современная система прямого широкополосного контроля толщины напыляемых оптических покрытий // Светотехника. 2020. № 4. С. 51–54.
3. Zhupanov V., Kozlov I., Fedoseev V., Konotopov P., Trubetskov M., Tikhonravov A. Production of Brewster angle thin film polarizers using a ZrO₂/SiO₂ pair of materials. // Applied Optics. 2017. № 56. P. C30–C34.

УДК: 678.01.53:537.87:623.62:620.22:661.66

Исследование возможности получения прозрачного износостойкого покрытия с пониженной адгезией ко льду

Соловьянчик Л.В.; Кондрашов С.В., д.т.н.; Ведникова В.С.

kompozity@inbox.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

В работе описан способ совмещения текстурированного подслоя и слоя на основе кремнийорганической матрицы, дополнительно модифицированной лубрикантом и армирующими наночастицам для получения покрытий с пониженной адгезией ко льду.

Ключевые слова:

антиобледенительное покрытие, адгезия льда, наночастицы, кремнийорганические покрытия

Введение

Одной из важнейших задач авиастроения является решение проблем обледенения элементов летательного аппарата (ЛА).

Традиционно используемые противообледенительные жидкости позволяют избежать обледенения при взлете, а затем уносятся встречным потоком ветра, что не обеспечивает защиту от образования льда во время полета вблизи облаков и в зонах около нулевой температуры.

Также для предотвращения обледенения в авиации используются электрообогреваемые противообледенительные системы (ПОС). Например, лобовое остекление кабины экипажа представляет собой электрообогреваемые силикатные триплексы, где нагревательным элементом является прозрачное токопроводящее покрытие, нанесенное на внутреннюю поверхность стекла, обращенную к склеивающему слою триплекса. Температура обогрева поддерживается автоматически в процессе взлета, а также в сложных метеорологических условиях. Однако, в связи с высокими энергозатратами на работу электрообогрева, данный тип ПОС используется не во всех изделиях авиационной техники.

Таким образом, крайне актуальным является разработка пассивного способа предотвращения обледенения элементов остекления ЛА, а именно прозрачного покрытия, обеспечивающего стойкий антиобледенительный эффект.

Один из перспективных способов пассивной защиты от обледенения считается применение сверхгидрофобных покрытий [1–3], которые за счет малого контакта капли с поверхностью обладают водоотталкивающими свойствами, а также позволяют замедлить процессы замерзания воды на поверхности [4]. Однако, данные покрытия имеют один очень важный недостаток – изменение режима смачивания, которое происходит в результате конденсации атмосферной влаги на поверхности при охлаждении [5].

Не менее эффективным способом предотвращения обледенения может являться использование «slip» поверхностей (liquid-infused porous surfaces), которые представляют собой пропитанную текстурированную подложку слоем гидрофобного материала (лубриканта), образующего тонкую, гладкую пленку.

Данный материал позволяет обеспечить адгезию льда на уровне 15–18 кПа и степень покрытия льдом поверхности (в условиях минус 2 °С и 60 % относительной влажности) не более 20 % через 100 мин испытания [6].

Основным недостатком «slip» поверхностей является миграция лубриканта из впадин рельефа в циклах замораживания/оттаивания [7, 8]. Надежный антиобледенительный эффект может быть обеспечен лишь в случае постоянного возобновления слоя смазывающего масла, что существенно ограничивает область применения «slip» поверхностей.

Также стоит отметить, что для долгосрочного антиобледенительного эффекта покрытие должно обладать повышенной износостойкостью.

Для повышения физико-механических характеристик покрытий возможно применение функциональных наночастиц. Например, для повышения прочности синтетических каучуков широко используют наполнители на основе диоксида кремния. Введение небольшого количества таких частиц способно повысить износостойкость материала и увеличить сопротивление поверхности к скалыванию [9, 10], а также позволяет повысить ударную вязкость, прочность и модуль упругости при сжатии эпоксидных олигомеров [11]. Кроме того введение в состав наноразмерных частиц приводит к образованию «многомодальной» шероховатости, которая в свою очередь напрямую влияет на гидрофобные свойства поверхности [12].

Экспериментальная часть

Для получения покрытий был использован синтетический низкомолекулярный метилфенилсилоксановый каучук, который

дополнительно модифицировался полиметилсилоксановым маслом (ПМС) и наночастицами диоксида кремния (НЧ) размером 23–34 нм.

Композиции наносили при помощи пульверизатора на текстурированный наночастицами эпоксидный подслоя (рис. 1).

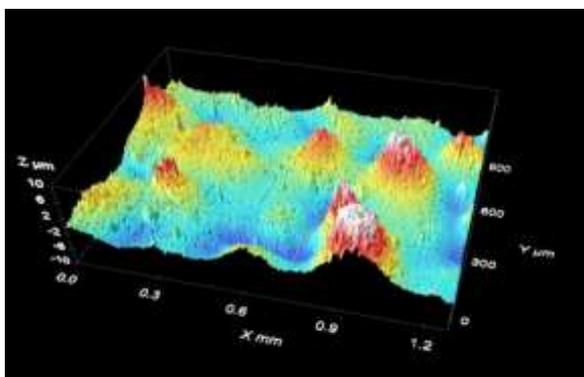


Рис. 1 – Рельеф поверхности подслоя

Для проведения исследований работе было рассмотрено 4 типа покрытий:

- исходный образец, не содержащий добавки;
- образец № 1 – образец, содержащий ПМС (без НЧ);
- образец № 2 – образец, содержащий НЧ (без ПМС);
- образец № 3 – образец, содержащий ПМС и НЧ.

Покрытие представляет собой гладкую пленку толщиной не более 50 мкм с коэффициентом светопропускания порядка 65 %.

В работе были проведены исследования микроструктуры образцов на сканирующем электронном микроскопе Verios 460 XHR.

На приборе ОСА определены гидрофобные параметры поверхности.

Измерение адгезии льда к покрытиям проводили путем отрыва примороженной батистовой ленты с использованием разрывной машины Zwick/Roell Z 100 с термокамерой.

Стойкость покрытий к истиранию определялась в соответствии с ISO 7784-2:2016, метод с применением обрезиненных роликов с абразивом и вращающегося образца, в течение 1000 циклов.

Исследование стойкости покрытия к УФ воздействию проводилось при помощи установки УФО с использованием ртутно-кварцевой лампы ДРТ-400 в течение 20 ч при температуре $+55 \pm 5$ °С и относительной влажности воздуха 42 %.

Стойкость покрытия к повышенным температурам проводилось в соответствии ГОСТ 9.024-74.

Стойкость покрытия к перепаду температур определяли с использованием климатической камеры типа S/SM-8-8200 при температурах от минус 10 до 30 °С. При проведении испытания поверхность образца дополнительно обильно смачивалась водой.

Испытания по определению стойкости покрытия к воздействию тепловлаги проводились по ГОСТ 9.707-81 в течение 10 суток при температуре $+50$ °С и влажности – 96 %.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Гидрофобные характеристики и значение адгезии льда к поверхности полученных покрытий в сравнении с силикатным стеклом представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметр	Свойства покрытий				
	Силикатное стекло	Исходный образец	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
Угол смачивания, °	56,4	125,9	97,7	119,1	108,8
Угол скатывания, °	-	39,0	31	88,0	64,0
Адгезия льда, кПа	$6,4 \cdot 10^3$	165,0	33	119,8	16,5
Индекс Табера	-	97,5	189	69	7,5

Из представленных в таблице 1 данных видно, что нанесение на силикатное стекло покрытия на основе кремнийорганической матрицы позволяет существенно снизить адгезию льда и повысить гидрофобные свойства поверхности.

Угол смачивания исходного покрытия составляет $125,9$ °, введение в состав покрытия ПМС приводит к существенному снижению угла

смачивания до $97,7^\circ$. А введение наночастиц позволяет повысить угол смачивания образца, содержащего ПМС до $108,8^\circ$.

Не смотря на невысокие значения угла смачивания, полученные покрытия обладают водоотталкивающими свойствами.

Введение в полимерную матрицу ПМС позволяет эффективно (в 5 раз) уменьшить адгезию льда к поверхности, но также приводит к снижению износостойкости покрытия (индекс Табера увеличивается с 97,5 до 189). Наночастицы диоксида кремния позволяют не только снизить значение адгезии льда к поверхности (до 119,8 кПа), но и повысить износостойкость покрытия (индекс Табера – 69).

Необходимо отметить, что варьируя соотношение компонентов в композиции, удалось достичь рекордно низкого значения адгезии льда (16,5 кПа) и высокой износостойкости (индекс Табера 7,5) покрытия.

Полученные результаты поверхностных свойств покрытия можно объяснить особенностями структуры покрытий (рисунок 2).

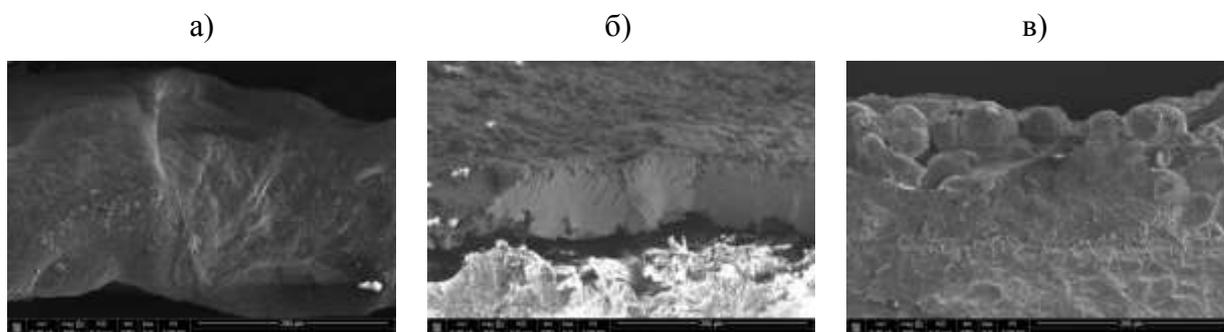


Рис. 2 – Микрофотографии образцов покрытий:

а) образец №1; б) образец №2; в) образец №3

Из представленных микрофотографий образцов видно, образец на основе метилфенилсилоксанового каучука с добавлением ПМС (а) имеет гомогенную структуру, без ярко выраженных вкраплений второй фазы. Это говорит о том, что полиметилсилоксан достаточно хорошо совместимо с матрицей, и в ходе реакции отверждения образует единую полимерную матрицу.

При введении наночастиц в полимерную матрицу (б) происходит формирование шероховатой поверхности, состоящей агломератов размером 0,5–2 мкм, покрытых слоем полимерной матрицы. Поверхность образца, содержащего ПМС и НЧ (в) весьма схожа с образцом № 2, однако размер агломератов значительно больше и составляет ~ 20–70 мкм. Это может быть объяснено тем, что при введении в полимерную матрицу силиконового масла происходит снижение вязкости полимерной матрицы, что способствует укрупнению агломератов наночастиц.

Также необходимо отметить, что существует вероятность того, что молекулы полиметилсилоксана адсорбируются с последующим отверждением на поверхности агломератов наночастиц. Это косвенно подтверждается более низкой износостойкостью покрытия содержащего ПМС, в сравнении с образцом, дополнительно содержащим НЧ. Предположительно вместе с агломератами наночастиц на поверхность покрытия частично выходит силиконовое масло, которое и способствует снижению адгезии льда к поверхности.

Образец покрытия, обеспечивающего минимальное значение адгезии льда к поверхности, было подвержено испытанием на воздействие ряда факторов, имитирующих эксплуатационные, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние факторов, имитирующих эксплуатационные, на свойства исследуемого покрытия

Параметр	Угол смачивания, °	Адгезия льда, кПа	Визуальный осмотр (наличие отслаивания, растрескивания)
Исходное значение	108,5	16,5	Прозрачное покрытие
После воздействия повышенной температуры	111,7	19,1	Без изменений
После тепловлажностных испытаний	109,0	17,7	Без изменений
После воздействия перепада температур	103,6	18,4	Без изменений
После УФ-воздействия	98,7	22,8	Без изменений

Представленные в таблице 2 результаты свидетельствуют о том, воздействие вышеуказанных факторов не оказывает существенного влияния на адгезию льда к поверхности и гидрофобность исследуемого покрытия.

Таким образом, можно сделать вывод, что описанный в рамках настоящей работы подход совмещения двух типов функциональных слоев в одной системе является перспективным для получения покрытия с пониженной адгезией ко льду и стойкого к воздействию внешних факторов.

Заключение

При изменении режима смачивания сверхгидрофобных покрытий их использование в качестве пассивной антиобледенительной защиты не представляется возможным, поскольку может привести к увеличению скорости нарастания ледяной корки на поверхности.

Наиболее целесообразно применять покрытия, обладающие минимальным значением адгезии ко льду.

Описанный в работе подход совмещения двухслойного покрытия, состоящего из текстурированного подслоя и слоя на основе матрицы с малым модулем упругости, дополнительно модифицированной лубрикантом и армирующими наночастицам является весьма перспективным для получения такого типа покрытий.

По результатам проведенных исследований установлено, что полученный в работе образец обеспечивает наименьшее значение адгезии льда к поверхности, является гидрофобным, стойким к истиранию и воздействию климатических факторов.

Список литературы

1. Schutzius T.M., Jung S., Maitra T., Eberle P., Antonini C., Stamatopoulos C., Poulidakos D. Physics of icing and rational design of surfaces with extraordinary icephobicity // *Langmuir*. 2014. Vol. 31. No. 17. P. 4807–4821.

2. Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? // *Nature Reviews Materials*. 2016. Vol. 1. No. 1. P. 15003.

3. Khedir K.R., Kannarpady G. K., Ryerson C., Birisa A. S. An outlook on tunable superhydrophobic nanostructural surfaces and their possible impact on ice mitigation // *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 112. P. 304–318.

4. Boinovich L., Emelyanenko A.M., Korolev V. V., Pashinin A. S. Effect of wettability on sessile drop freezing: when superhydrophobicity stimulates an extreme freezing delay // *Langmuir*. 2014. Vol. 30. No. 6. P. 1659–1668.

5. Varanasi K. K., Deng T., Smith J. D., Hsu M., Bhate N. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 97. No. 23. P. 234102.

6. Kim P., Wong T.-S., Alvarenga J., Kreder M. J., Adorno-Martinez W. E., Aizenberg J. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance // *ACS nano*. 2012. Vol. 6. No. 8. P. 6569–6577.

7. Rykaczewski K., Kripa K. Mechanism of frost formation on lubricant-impregnated surfaces // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. No. 17. P. 5230–5238.

8. Anand S., Paxon A. T., Dhiman R., Smith J. D., Varanasi K. K. Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces // *ACS nano*. 2012. Vol. 6. No. 11. P. 10122–10129.

9. Каблов, В.П. Модификация кремнеземных наполнителей для шинных резин / В.П. Каблов, В.И. Шабанова, Л.В. Аксенов [и др.] // Сборник докладов ХУ11 международной научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии – 2011», 23–27 мая, 2011, Москва. – С.42–44.

10. Шабанова В.П. Способы модификации кремнекислотных наполнителей для шинных резин / В.П. Шабанова, В.И. Аксенов, В.Ф. Каблов [и др.] // Журнал «Промышленное производство и использование эластомеров», № 3, 2012. – С. 34–37.

11. Симонов-Емельянов И.Д., Пыхтин А.А., Смотрова С.А., Ковалева А.Н. Структурообразование и физико-механические характеристики эпоксидных нанокомпозитов / Все материалы. Энциклопедический справочник-2017. № 2. С. 2–7.

12. Соловьянчик Л. В., Нагорная В.С., Кондрашов С.В., Дьячкова Т.П. Влияние состава нанокомпозитов на электропроводящие и гидрофобные характеристики покрытий. Материаловедение.

УДК 678

Способы получения электрохромных устройств на основе наноструктурированных покрытий

Щур П.А.; Кондрашов С.В., д.т.н.; Соловьянчик Л.В.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Аннотация:

Представлены самые распространенные материалы наноструктурированных неорганических электрохромных покрытий и описаны методы их получения. Рассмотрены перспективы применения электрохромных материалов в различных отраслях промышленности – в строительстве, авто- и авиационной промышленности. Приведен анализ современных методов формирования наноструктурированных электрохромных материалов, используемых в различных сферах науки и техники. Показаны перспективы использования оксида вольфрама, а также возможность его модифицирования с целью улучшения функциональных электрохромных свойств.

Ключевые слова:

электрохромные устройства, электрохромные материалы, электрохромное остекление, наноструктурированные покрытия, smart-стекло, функциональное остекление

Введение

В последние 20 лет быстрыми темпами развивается область материаловедения, изучающая материалы, которые могут менять свои свойства в зависимости от условий внешней среды. Такое новое поколение материалов называется «умными» материалами (*smart materials*). Изменение свойств «умного» материала зависит от внешних факторов среды, может повторяться много раз и является обратимым. К внешним факторам, которые меняют свойства «умных» материалов, относят: электрический ток, механическое воздействие, магнитное поле, разницу температур, свет, влажность, химические свойства среды и т. п. [1, 2].

В настоящее время возрастает интерес к такому классу оптически активных материалов, как электрохромные устройства (ЭХУ), являющиеся яркими представителями «умных» материалов. Электрохромные устройства – вид устройств, которые при приложении напряжения могут изменять свои оптические характеристики: светопропускание, цвет и матовость. Как правило, ЭХУ могут находиться в нескольких оптических состояниях: полностью окрашенном, неокрашенном и промежуточном. Оптические характеристики ЭХУ можно контролировать с помощью пропускания электрического тока различной полярности и длительности.

Такие материалы находят широкое применение в качестве функционального остекления строительных сооружений, а также автомобильной и авиационной техники.

В авиастроении применение функционального остекления также востребовано [3–6]. В частности, ЭХУ используют в составе иллюминаторов дальнемагистральных авиалайнеров Boeing 787 Dreamliner (производства Gentex/PPG Aerospace), где регулирование уровня проходящего солнечного света осуществляется нажатием кнопки и предназначено в первую очередь для повышения комфорта пассажиров, а также позволяет полностью отказаться от использования в конструкции пластмассовой шторки и дает возможность

экипажу при взлете/посадке самолета и в экстренных ситуациях автоматически открывать все окна салона без привлечения бортпроводников.

В транспортной промышленности повышение уровня комфорта пассажиров салона также является актуальной задачей. Перспективный и современный способ снижения солнечного излучения, повышения видимости в яркие дни и придания автомобилю уникального облика – это применение «электронной тонировки» [7].

В настоящее время всемирное потребление энергии, связанное с отоплением, кондиционированием (охлаждением) и освещением зданий (~40 %) может быть в значительной мере уменьшено за счет использования электрохромных материалов (ЭХМ), или так называемой технологии *smart window* («умные окна»). Приблизительно 20–25 % экономии тепловой энергии происходит за счет уменьшения тепловых потерь через площадь окна, кроме того, происходит 25–30 % экономии электрической энергии, затрачиваемой на освещение. Таким образом, экономии можно достигнуть за счет уменьшения расхода энергии на кондиционирование воздуха летом и на отопление зимой. Такие «умные окна» на основе оптически активных материалов позволяют контролировать оптические характеристики устройства и становятся более энергоэффективным компонентом в современных сооружениях, зданиях, остеклении автомобилей, индикаторах, а также в мониторах авиационной техники. Более того, эта технология способна обеспечить экономию ресурсов, что является актуальной проблемой во всем мире. Использование электрохромных стекол снижает потери тепла, а в некоторых случаях заменяет кондиционеры, утечка фреона из которых в настоящее время является основной причиной роста озоновых дыр в атмосфере [8].

Некоторые из электрохромных систем потенциально применяются и в качестве химических источников тока, так как между анодом и катодом может протекать ионный ток, который способствует накоплению заряда на

катоде, а именно – интеркаляции положительных ионов лития [9–11]. Таким образом, данные системы, своей конструкцией напоминающие электрохимическую ячейку, при изменении оптического состояния могут одновременно накапливать электроэнергию. Когда в использовании таких электрохромных систем нет необходимости (ночью или в нерабочее время), они могут высвобождать накопленное электричество, что создает дополнительную экономию энергии.

Следует отметить, что исследования, направленные на разработку методов нанесения ЭХМ, режимов работы ЭХУ и изучение существующих ЭХМ, являются перспективными с точки зрения энергоэффективности оптических устройств.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

Материалы для электрохромных устройств

Электрохромные материалы, на основе которых разработаны ЭХУ, могут быть неорганическими (чаще всего используются пленки оксидов металлов) и органическими. Электрохромные устройства на основе тонких пленок и покрытий изменяют свои оптические характеристики в зависимости от количества прошедшего через них электрического заряда. Электрохромное устройство представляет собой электрохимическую ячейку, состоящую из катода, анода и электролита. В качестве одного из электродов используется ЭХМ, нанесенный на прозрачный проводящий электрод или подложку, противоэлектродом служит также прозрачный проводник. В качестве катода наиболее распространены тонкие пленки триоксида вольфрама, оксида никеля и т. д., изменяющие свой цвет в ходе электрохимического окисления [10]. Наиболее эффективным противоэлектродом с точки зрения оптических и электрических свойств

является прозрачный проводящий слой на основе легированного оловом оксида индия (Indium Tin Oxide – ITO) и на основе легированного фтором оксида олова (Fluorine doped Tin Oxide – FTO) [13]. К самым распространенным электролитам, основной характеристикой которых является ионная проводимость, относятся растворы кислот и щелочей (растворы серной, соляной и ортофосфорной кислот [14], а также перхлорат лития, пропиленкарбонат и т. д. [15]). Однако они способствуют деструкции электрохромных покрытий со временем, поэтому логичным является переход к использованию твердотельных электролитов, а также электролитов с наночастицами ЭХМ в своем объеме с целью уменьшения количества диффузионных барьеров и увеличения скорости окраски [16].

ITO-покрытия обладают высоким уровнем светопропускания и электропроводящих свойств, а также устойчивостью к воздействию эксплуатационных факторов [17–19]. Наиболее перспективным способом получения таких покрытий высокого оптического качества является технология магнетронного распыления [20–22].

Электроактивный материал может находиться в твердом состоянии, а также может быть равномерно распределен в твердом материале в виде наночастиц. Электрический контакт в ЭХУ осуществляется на основе прозрачного проводящего слоя (ITO или FTO). Принципиальная схема электрохромной ячейки изображена на рис. 1.



Рис. 1 – Принципиальная схема электрохромной ячейки

Электрохромные материалы изменяют свои оптические характеристики в зависимости от протекания тока (электронов и ионов). Как

правило, В ЭХУ используются неорганические материалы вследствие их химической стабильности.

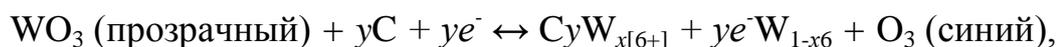
Оксиды металлов являются наиболее перспективными и часто используемыми неорганическими материалами для ЭХУ. Их структура в основном построена на базе MeO_6 (октаэдр). В настоящее время известны неорганические ЭХМ на основе оксидов вольфрама, титана, ванадия, хрома, молибдена и никеля (WO_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_3O_8 , MoO_3 и NiO). Наибольший интерес вызывают неорганические тонкопленочные ЭХМ – на основе оксидов WO_3 и NiO , так как они имеют большую эффективность окрашивания ($\sim 40 \text{ см}^2/\text{Кл}$) [23].

Явление электрохромизма в тонких покрытиях, основанное на обратимых процессах экстракции и инжекции электронов и катионов (H^+ , Li , Na , K и др.), заключается в обратимом изменении оптических характеристик материала.

Реакцию электрохромизма в общем виде можно представить следующим образом:

Окисленная форма + $x\text{e}^-$ + катион \leftrightarrow Восстановленная форма.

Во время окрашивания оксида вольфрама происходит следующая реакция:



где С – катион: H^+ , Li^+ , Na^+ (в зависимости от электролита); $x < 1$ [24].

Электрохимический процесс при катодной поляризации представляет собой одновременный процесс переноса катиона (K^+) со стороны электролита в оксид и электрона от границы электрода в оксид. Таким образом, под действием тока электрон и анион вводятся в оксид вольфрама с обеих сторон тонкой пленки. Электрон превращается в локализованное состояние атомом W , ион металла остается в этой области и превращается в темно-синюю аммоний-вольфрамовую бронзу Me_xWO_3 . Эти электроны изменяют

валентность атомов металла в оксиде, уменьшая их заряд, при этом варьируется поглощение. Вследствие прохождения этой реакции изменяются отражение и цвет тонкого покрытия.

Электрохромизм основан на преобразовании электронных состояний молекул, в частности *p*- и *d*-электронных состояний, за счет индуцирования и потери электронов. Это явление происходит в соединениях с окислительно-восстановительными активными состояниями, как и в аккумуляторных системах [10, 25, 26].

Оксиды металлов, используемые в качестве ЭХМ, можно разделить на две группы: катодные окрашиваемые материалы (цветные в восстановленном состоянии) и анодные окрашиваемые материалы (цветные в окисленном состоянии). Оксиды WO_3 и NiO – это яркие примеры катодных и анодных ЭХМ соответственно (см. таблицу) [27].

Разновидности неорганических электрохромных материалов

Материал	Окраска	Цвет в состоянии		Эффективность окрашивания, см ² /Кл
		окисленном	восстановленном	
WO_3	Катодная	Бесцветный	Синий	42–115
TiO_2				5
MoO_3				77
V_2O_5		Желтый	15	
Nb_2O_5		Бесцветный	Коричневый	12
NiO	Анодная	Коричневый	Бесцветный	-36
Li_xCoO_2		Синий	Синий	-10
$Li_{0.5}Ni_{0.5}O$		Коричневый	Коричневый	-40

Тонкие пленки на основе оксида никеля обладают сильным электрохромным эффектом в КОН-электролите, но проявляют низкую надежность при длительном циклировании. Покрытия на основе оксида никеля NiO используются в качестве модуляторов света или светофильтров, а также для оптоэлектронных устройств. Материалы на основе NiO имеют существенный недостаток – токсичность. Длительное вдыхание частиц оксида никеля вызывает риски для здоровья, а именно рак легких.

Наноструктурированные пленки на основе оксида титана наносят с помощью золь-гель метода на подложки с ITO-пленками. Такие покрытия

показывают хорошее циклирование при окрашивании и возвращение в первоначальное состояние [28], однако скорость смены цвета невысока и электрохромная эффективность меньше, чем у остальных оксидов металлов. Эффективность окрашивания у данных покрытий составляет $36 \text{ см}^2/\text{Кл}$ и является неизменной во всем диапазоне длин волн – от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного излучения. У термообработанной пленки наблюдаются такие же диапазоны окрашивания, но начальное пропускание меньше. Долговечность устройств в течение длительного циклирования с такими пористыми пленками ограничена, что в меньшей степени удовлетворяет требованиям, предъявляемым к электрохромным покрытиям.

Электрохромное устройство на основе пленок из оксида вольфрама обладает наиболее коротким временем окрашивания при варьировании напряжения и наибольшей эффективностью окрашивания, длительным эффектом цветовой памяти, хорошим контрастом и циклической стабильностью, по сравнению с устройствами, которые базируются на других неорганических ЭХМ [29]. Поэтому оксид вольфрама WO_3 является наиболее перспективным материалом для использования в ЭХУ [30, 31].

В последние 15 лет интерес исследователей по всему миру в большей степени направлен на гибридные ЭХУ, в которых одновременно окрашиваются катодный и анодный материалы, а именно – устройства на основе тонких покрытий из оксидов вольфрама и никеля благодаря их дополнительной окраске (синий цвет – для WO_3 и коричневый цвет – для NiO) [32]. Суммарный цвет затемнения данной электрохромной системы – от нейтрального серого до черного (коррелирует с толщиной покрытия; рис. 2). Такая гибридная система позволяет создавать устройства практически без посторонних оттенков.

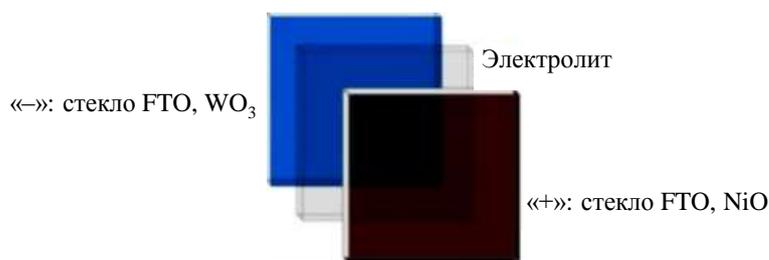


Рис. 2 – Гибридная электрохромная система

Несмотря на значительные достижения в области создания электрохромных пленок на основе оксида вольфрама, данный состав может быть дополнительно улучшен путем модификации различными композиционными материалами. С помощью модификаций возможно изменить эффективность и скорость окраски, а также показатель пропускания и поглощения в диапазоне длин волн от 250 до 1100 нм. Самыми часто используемыми модификаторами являются углеродные наноструктуры, а именно оксид графена (GO) и его различные формы (WO_3/GO_x).

Увеличение концентрации оксида графена GO в покрытии повышает электропроводные характеристики и механические свойства пленки, но снижает оптические характеристики, потому что оксид графена не обладает высокими оптическими показателями. При этом при расчете оптимального соотношения WO_3-H_2O/GO становится возможным повышение эффективности окрашивания электрохромной пленки на основе WO_3/GO без явного изменения оптической составляющей [33].

Другой способ улучшения специфических характеристик ЭХМ – создание композиционных материалов. Добавление компонентов (обычно наночастиц металлов и неметаллов) к ЭХМ может повысить электропроводность или характеристики переноса ионов в твердой фазе. Данный подход увеличивает скорость изменения состояния (переключения) ЭХМ [34].

Перспективным подходом к созданию новых ЭХМ является поиск новых методов синтеза нанопорядоченных структур. Такие материалы обладают более высокой активностью благодаря более эффективному использованию материала, что объясняется высокой удельной поверхностью, которая в свою очередь способствует более быстрому протеканию электрохимического процесса.

Методы нанесения электрохромных наноструктурированных покрытий

В настоящее время существует три основных группы методов формирования наноструктурированных электрохромных покрытий (например, неорганических) на твердых и гибких подложках: физические, химические и электрохимические. К физическим методам относятся: вакуумное осаждение, выпаривание, магнетронное распыление, ионно-лучевое испарение и бескапельное нанесение импульсным лазером. Химические методы формирования покрытий включают: химическое осаждение из паровой фазы, реакцию разложения, термическое окисление, спрей-пиролиз и золь-гель метод. К группе электрохимических методов относятся электроосаждение и анодирование.

Золь-гель метод является экономически эффективным методом [35] и дает возможность формировать однородные покрытия с управляемой и повторяющейся микро- и наноструктурами. Данный метод используется для формирования электрохромных пленок: оксиалкоксидов вольфрама ($WO(OR)_4$ или $WO_2(OR)_2$) или алкоксидов вольфрама ($W(OR)_6$) [36]. Однако эти материалы не проявляют высокой стабильности к конденсации и гидролизу. Более того, данным ЭХМ необходимы стабилизаторы, с помощью которых возможно формирование различных кристаллических фаз слоя на основе оксида вольфрама WO_3 .

Метод спрей-пиролиза имеет ряд преимуществ: невысокая стоимость покрытия на единицу площади и отсутствие необходимости в сложном

техническом и технологическом оборудовании. С помощью данного метода на поверхности подложки возможно формирование восстановленного оксида графена с контролируемыми параметрами за счет поддержания необходимых условий, т. е. осуществление пиролиза в инертной атмосфере.

Нанокристаллические пленки на основе оксида вольфрама могут быть нанесены с помощью метода химического осаждения металлоорганических соединений из паровой фазы при использовании тетра-(аллил)-вольфрама. Размер наноструктур (зерен) в покрытиях составляет 20–40 нм. Скорость изменения цвета оксида вольфрама WO_3 , нанесенного на подложки с ИТО-покрытием, в соляной кислоте (HCl) менее 1 с, а максимальная эффективность окрашивания для длины волны 630 нм составляет $22 \text{ см}^2/\text{Кл}$ [37]. Но электролит HCl не подходит для использования в практических целях.

Метод осаждения оксидных электрохромных покрытий из жидкой фазы в первый раз применили для нанесения пленки на основе карбида кремния на кремниевые пластины. Позже процесс использовали и на других оксидах на основе металлов: Ti, V, Fe, Sn, Zr, Ni, Zn и Cd [38]. Метод заключается в погружении подложки в водный раствор с прекурсором (например, фтор-анионом), медленно гидролизующимся, с целью образования перенасыщенного раствора используемого оксида, который впоследствии конденсируется на подложке. Тонкие наноструктурированные покрытия оксидов металлов наносятся посредством погружения подложек с проводящим покрытием в водные растворы. При данном методе формируются высокопрозрачные пленки с равномерной толщиной и хорошей адгезией к подложке. Метод отличается простотой, невысокой стоимостью и низким энергопотреблением, а также его легко масштабировать для покрытий больших площадей [39].

Однако в настоящее время для нанесения пленок оксидов металлов, как правило, используют вакуумное оборудование, которое оснащено

источниками плазмы. Такие системы позволяют формировать многослойные пленки оксидов хорошего качества при высокой скорости осаждения [40, 41].

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ исследованы электрохромные покрытия на основе оксида вольфрама с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Получены данные шероховатости, а также объемные сканы поверхности пленок на основе WO_3 , нанесенных магнетронным способом при пониженном давлении. По результатам сканирования поверхности данные покрытия можно назвать «наноструктурированными», так как размеры зерен на поверхности покрытий находятся в нанодиапазоне (0–100 нм), а средняя шероховатость не превышает 8 нм (рис. 3).

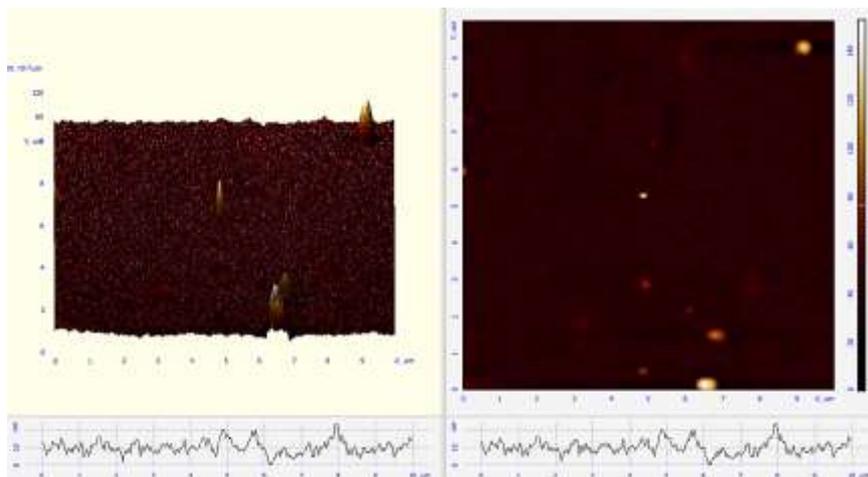


Рис. 3 – Двумерная и объемная реконструкция рельефа поверхности пленки на основе оксида вольфрама, полученная с использованием атомного силового микроскопа

Наноструктурированные покрытия обладают большей удельной поверхностью, по сравнению с гладкими покрытиями, на одинаковой площади, что увеличивает площадь соприкосновения электролита с ЭХМ и приводит к увеличению скорости окислительно-восстановительной реакции [42].

При использовании метода магнетронного распыления возможно создавать пористые и наноструктурированные покрытия, варьируя технологические параметры нанесения, а именно – рабочее давление в

процессе распыления подложки. Увеличение рабочего давления приводит к захватыванию потоком плазмы частиц воздуха, которые впоследствии вытравливаются из нанесенного покрытия. В вытравленных местах остаются нанопоры, которые в свою очередь увеличивают удельную поверхность.

Данное суждение косвенно подтверждается результатами исследования рельефа поверхности наноструктурированного покрытия на основе оксида вольфрама на силикатном стекле, выполненного методом атомно-силовой микроскопии, а именно – с помощью увеличения расстояния между самой высокой и самой низкой точками рельефа, что свидетельствует о более развитой поверхности:

Свойства поверхности	Значения свойств поверхности для образца	
	1	2
Рабочее давление, Па	0,5	2
Средняя шероховатость поверхности, нм	3,5	4,3
Среднее расстояние от самой высокой до самой низкой точки рельефа поверхности, нм	135	331

Например, в гибридных химических источниках тока при развитии поверхности с помощью обработки электродного материала направленным потоком ионизированных частиц аргона возможно увеличение зарядной емкости, что связано с более эффективным использованием площади поверхности: во-первых – благодаря наноструктурированию, а во-вторых – благодаря увеличению гидрофильных свойств поверхности, из-за которых электролит просачивается в мельчайшие поры электродного материала [43].

Электронно-лучевое испарение также можно рассматривать в качестве альтернативы для производства неорганических ЭХУ [44].

Чаще всего используется метод магнетронного распыления мишени металла в вакууме, с помощью которого можно создавать наноструктурированные покрытия на поверхности стекла. Такие покрытия обладают хорошей адгезией и низкими значениями шероховатости

поверхности (<10 нм). Таким образом, данные поверхности можно называть наноструктурированными.

Заключения

Электрохромные устройства нашли широкое применение в различных областях науки и техники, где к ним предъявляются требования по надежной и высокой скорости смены состояния. В настоящее время данным требованиям удовлетворяют органические и неорганические ЭХМ, однако наиболее изученными являются оксиды металлов, которые создаются с помощью ионно-плазменных технологий, а именно – магнетронного распыления при пониженном давлении. Это обусловлено высокой производительностью данного метода формирования, повторяемостью и адгезией покрытий, а также продолжительностью применения покрытий. Данные покрытия обладают наноструктурой, что позволяет максимально эффективно использовать удельную поверхность, а также повысить скорости срабатывания ЭХУ.

Список литературы

1. Кокцинская Е.М. «Умные» материалы и их применение (обзор) // Видеонаука. 2016. №1 (1). С. 13.
2. Schwartz M. Encydopedia of smart materials. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2002. 1193 с.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.

5. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Богатов В.А., Мекалина И.В. и др. Новое электрообогреваемое и птицестойкое полимерное остекление летательных аппаратов // Пластические массы. 2017. №5–6. С. 48–52.

6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.

7. Кобаснян С.С., Анисимов И.А. Интеллектуальная система регулирования уровня светопропускаемости стекол автомобиля // Журнал механики XXI века. 2012. № 11. С. 298–299.

8. Kotok V., Kovalenko V., Solovov V., Yurlova O. The determination of electrolyte stability and conditions for electrochromic WO_3 films deposition // Technology audit and production reserves. 2017. Vol. 3. No. 3 (35). P. 17–22.

9. Kotok V., Kovalenko V. The electrochemical cathodic template synthesis of nickel hydroxide thin films for electrochromic devices: role of temperature // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. No. 2 (11). P. 28–34.

10. Somani P.R., Radhakrishnan S. Electrochromic materials and devices: present and future // Materials chemistry and physics. 2003. Vol. 77. No. 1. P. 117–133.

11. Mortimer R. J. Electrochromic materials // Chemical Society Reviews. 1997. Vol. 26. No. 3. P. 147–156.

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

13. Exarkhos G.J., Zhou X.-D. Discovery-based. Design of Transparent Conducting Oxide Films // Thin Solid Films. 2007. Vol. 7025. P. 515–521.

14. Song X., Dong G., Xiao Y. et al. Properties of NiO_x and its influence upon all-thin-film ITO/NiO_x/LiTaO₃/WO₃/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering // *Vacuum*. 2015. Vol. 111. P. 48–54.

15. Mortimer R. J. Electrochromic materials // *Annual Review of Materials Research*. 2011. Vol. 41. P. 241–268.

16. Прокопович П.В., Кириллова Е.С. Перспективы использования целлюлозной матрицы в качестве твердого полимерного электролита для фото- и электрохромных устройств // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2018. Т. 9. № 2-2. С. 1–6.

17. Богатов В.А., Крынин А.Г., Попков О.В., Хохлов Ю.А. Влияние двухосной деформации на свойства прозрачного электропроводящего покрытия, осажденного на ПЭТФ пленку методом реактивного магнетронного распыления // *Труды ВИАМ*. 2016. № 1 (37). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.12.2020). DOI: 10.18588/2307-6046-2016-0-1-6-6.

18. Gorjanca T.C., Leonga D., Py C., Rotha D. Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 413. P. 181–185.

19. Богатов В.А., Крынин А.Г., Щур П.А. Влияние величины натекания в вакуумной камере на параметры реактивного магнетронного распыления и свойства покрытия оксида титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 17–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22.

20. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы // *Введение в физику и технику магнетронного распыления*. Киев: Аверс, 2008. 244 с.

21. Elinson V.M., Shchur P.A., Lyamin A.N. Nanostructuring of the Polyethyleneterephthalate Surface Using Ion-Plasma Technology with the Help of Fluorine-Containing Gas Mixtures // *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2020. Vol. 24. No. 3. P. 173–182. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2020035843.

22. Мельников А.А., Щур П.А. Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ITO, SiO₂, TiO₂ // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.12.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66.

23. Rougier A. Nickel oxide based electrochromic materials // *Materiaux pour l'énergie*. Amiens, 2009. P. 26–30.

24. Белоусов А.Л., Патрушева Т.Н. Электрохромные оксидные материалы // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 6. С. 698–709.

25. Wang J., Khoo E., Lee P.S., Ma J. Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112. No. 37. P. 14306–14312.

26. Granqvist C.G. Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993–1998 // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. Vol. 60. No. 3. P. 201–262.

27. Granqvist C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, second impression. Elsevier, 2002. 650 p.

28. Dinh N.N., Oanh N.Th.T., Long P.D. et al. Electrochromic properties of TiO₂ anatase thin films prepared by a dipping sol-gel method // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 423. No. 1. P. 70–76.

29. Ninh D.H., Thao T.T., Vo-Van T. Mixed nanostructured Ti–W oxides films for efficient electrochromic windows // *Journal of Nanomaterials*. 2012. Vol. 2012. P. 7.

30. *Handbook of inorganic electrochromic materials* / ed. C.G. Granqvist. Elsevier, 1995. 651 p.

31. Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R. *Electrochromism and electrochromic device*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 512 p.

32. Porqueras I., Person, C., Corbella, C., Vives, M. Characteristics of e-beam deposited electrochromic CeO₂ thin films // *Solid State Ionics*. 2003. Vol. 165. No. 1–4. P. 131–137.

33. Щегольков А.В., Чудов К.А. Получение тонких, высокоэффективных электрохромных пленок на основе наноструктурированных материалов // *Материалы Всерос. науч. конф. «Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки)»*. Звенигород, 2018. С. 66–70.

34. Shchegolkov A.V., Tugolukov E.N., Shchegolkov A.V. Overview of Electrochromic Materials and Devices: Scope and Development Prospects // *Advanced Materials and Technologies*. 2020. No. 2. P. 66–73.

35. Vroon Z.A.E.P., Spee C.I.M.A. Sol-gel coatings on large area glass sheets for electrochromic devices // *Non-Crystalline Solids*. 1997. Vol. 218. P. 189–195.

36. Yanovskaya M.I., Obvintseva I.E., Kessler V.G. et al. Hydrolysis of molybdenum and tungsten alkoxides: sols, powders and films // *Journal of non-crystalline solids*. 1990. Vol. 124. No. 2–3. P. 155–166.

37. Meda L., Breilkopf R.C., Haas T.E., Kirss R.U. Investigation of electrochromic properties of nanocrystalline tungsten oxide thin film // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 402. No. 1–2. P. 126–130.

38. Richardson T.J., Rubin M.D. Liquid phase deposition of electrochromic thin films // *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46. No. 13–14. P. 2119–2123.

39. Nagayama H., Honda H., Kawahara H. A new process for silica coating // *Electrochemical Society*. 1988. Vol. 135. P. 2013–2016.

40. Zöllner A., Götzelmann R., Matl K., Cushing, D. Temperature-stable bandpass filters deposited with plasma ion-assisted deposition // *Applied Optics*. 1996. Vol. 35. No. 28. P. 5609–5612.

41. Elinson V.M., Shchur P.A., Kirillov D.V. et al. Study of the Mechanical Characteristics of Single-Layer and Multilayer Nanostructures Based on Carbon and Fluorocarbon Coatings // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and*

Neutron Techniques. 2018. Vol. 12. No. 2. P. 357–360. DOI: 10.1134/S1027451018020246.

42. Elinson V.M., Shchur P.A., Deshevaya E.A., Kravets L.I. Antimicrobial antiadhesive properties of nanostructured fluorocarbon films obtained under transient conditions using two-component gas mixtures // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1313. Art. 012016. URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1313/1/012016>.

43. Sleptsov V., Diteleva A. Thin-film technology for creating flexible supercapacitor electrodes based on a carbon matrix // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. 2020. Vol. 24. No. 3. P. 167-171

44. Macrelli G., Poli E. An all solid state inorganic thin film electrochromic device: device fabrication optical and electrochromical characterization // The Electrochemical Society Proceeding Series. 1996. Vol. 5. No. 96-24. P. 338.

Системные требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 2,5 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

admin@viam.ru