

новлено, что оптимальное удельное давление формования стеклопластика на основе стеклоткани Э-3-250 составляет 0,3 МПа.

Выявлена зависимость величины вязкости связующего ВСО-200М от температуры и определено время жизнеспособности связующего при температурах 80–90°С.

Рассчитана продолжительность отжима излишков связующего при формовании стеклопластика толщиной от 2 до 10 мм в автоклаве; экспериментально подтверждена и уточнена расчетная продолжительность формовки, а также уточнены характеристики вязкости связующего ВСО-200М в процессе формования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маскет М. Течение однородных жидкостей в пористой среде. М.: Гостоптехиздат. 1949. С. 77.
2. Душин М.И., Хрульков А.В., Раскутин А.Е. К вопросу удаления излишков связующего при автоклавном формовании изделий из полимерных композиционных материалов. Авиационные материалы и технологии. 2005. №2. С. 29–36.

УДК 620.179.14

Н.Е. Уварова, Л.А. Орлова, Ю.Е. Лебедева, Д.В. Гращенков

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИКИ И СТЕКЛОКЕРАМИКИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Рассмотрены основы метода электронного парамагнитного резонанса. Представлены результаты исследования процессов структурообразования, протекающих в процессе переходов «раствор (золь)→гель→кристаллическая фаза» на примере систем $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($RO: SrO, CaO$), методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Ключевые слова: *золь-гель технология, гелеобразование, стеклокерамика, структурообразование, электронный парамагнитный резонанс.*

В процессе получения высокотемпературных материалов на основе керамики и стеклокерамики с использованием золь-гель технологии, отличающейся от традиционных методов варки стекла и получения керамики из оксидных материалов более низкими температурами синтеза, большое значение имеет процесс гелеобразования, поскольку именно на этом этапе формируется структура геля, включающего в себя фрагменты структуры будущего материала, и во многом обуславливается протекание последующих процессов [1–4].

Для исследования структурных изменений, протекающих в гелях в процессе термической обработки, применяют такие методы, как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ИК спектроскопия, рентгенофазовый анализ.

Методом ЭПР проведены исследования структурообразования в золях высокотемпературных силикатных систем $RO-Al_2O_3-SiO_2$ ($RO: SrO, CaO$).

Электронный парамагнитный резонанс представляет собой резонансное поглощение высокочастотного излучения неспаренными электронами в постоянном магнитном поле [5, 6]. Парамагнетизм наблюдается в тех случаях, когда система зарядов имеет отличающийся от нуля результирующий момент количества движения. Электронный

парамагнетизм имеется: у всех атомов с нечетным числом электронов (N, H и др.); у свободных радикалов, представляющих собой химические соединения с неспаренными электронами (CH₃ и др.); у электронов или дырок, локализованных в различных местах кристаллической решетки или структуры стекла; у металлов или полупроводников вследствие наличия в них свободных электронов; у ионов с частично заполненными внутренними или внешними электронными оболочками, например, у ионов переходных элементов.

В основе метода наблюдения ЭПР лежит точная регистрация высокочастотной энергии, поглощаемой образцом, который помещен в постоянное магнитное поле. Поглощение обусловлено переходом электронов в веществе с одного магнитного уровня на другой. При ЭПР переходы происходят между двумя подуровнями, образовавшимися из одного уровня, и во время перехода изменяется только ориентация магнитного момента.

На основании анализа спектров ЭПР и их изменения при термообработке материала делают выводы о тонких изменениях его структуры в предкристаллизационном периоде (искажении полиэдров), об изменении координационного состояния ионов, о характере симметрии и типе связи в кристаллах.

На рис. 1 представлены типичные спектры ЭПР от ионов Mn²⁺ в гелях. Марганец добавлен в гелеобразующие составы в виде раствора соли Mn(NO₃)₂. Концентрация ионов марганца в исследованных составах незначительна, их следует рассматривать только как примесь. С другой стороны, спектры ионов Mn²⁺, опосредованно участвующих в процессе гелеобразования, отражают протекающие при этом физико-химические превращения (см. рис. 1).

Обычно ионы Mn²⁺ с электронной конфигурацией d⁵, т. е. имеющие суммарный электронный спин S=5/2, дают спектр ЭПР, состоящий из шести равноудаленных компонент равной интенсивности. Такой вид спектра, называемый спектром сверхтонкой структуры (СТС), получается путем взаимодействия неспаренного электрона низшего электронного уровня с собственным магнитным моментом ядра, который для основного изотопа марганца ⁵⁵Mn равен I=5/2.

Если обозначить ширину каждой компоненты СТС как H_и, а расстояние между компонентами через H_р, то при H_р >> H_и можно ожидать появление спектра в виде узких далеко отстоящих друг от друга шести компонент. В действительности, ширина компонент соизмерима с расстоянием между ними, что характеризуется коэффициентом β=H_и/H_р.

С увеличением ширины компонент спектра величина β возрастает. Общий вид спектра ионов Mn²⁺ при этом изменяется (рис. 2) – с увеличением ширины компонент спектра первоначально наблюдается относительное увеличение интенсивности крайних линий, затем происходит ухудшение разрешения центральных компонент – до их полного исчезновения, и, наконец, образуется одиночная широкая линия.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что наблюдаемые спектры ионов Mn²⁺ в образцах геля соответствуют величинам β=0,3–0,9, что означает значительную близость величин H_и (ширина компоненты спектра) и H_р (расстояние между компонентами). Расстояние между компонентами спектра сверхтонкой структуры в научной практике на-

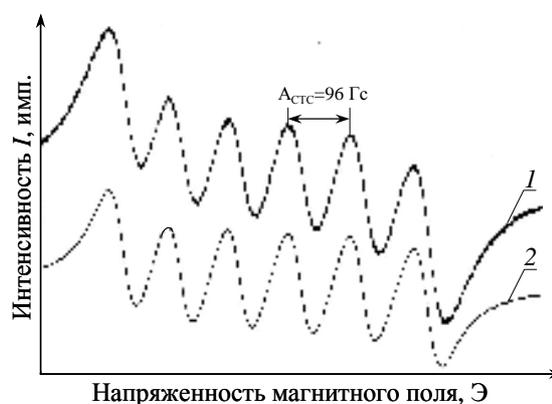


Рис. 1. Типичные спектры ЭПР от ионов Mn²⁺ при гелеобразовании в образцах с SrO (1) и CaO (2). A_{СТС} – константа спектра сверхтонкой структуры (СТС)

зывают обычно константой СТС и обозначают как $A_{СТС}$. В образцах геля константа СТС от ионов Mn^{2+} равна $A_{СТС}=96$ Гс.

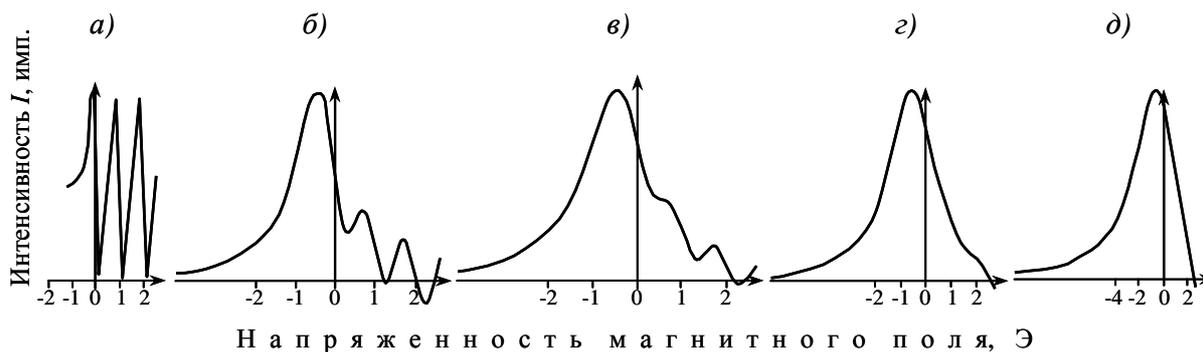


Рис. 2. Теоретические спектры ЭПР при коэффициенте β , равном 0,29 (а), 0,96 (б), 1,16 (в), 1,45 (г) и 2,89 (д)

Попытка изучения процесса гелеобразования методом ЭПР с применением в качестве индикатора структурных изменений ионов Mn^{2+} осуществлялась на гелях, содержащих SrO, CaO и SrO+CaO. Контроль за изменениями в спектре ЭПР ионов Mn^{2+} осуществлялся в течение 2 мес. В табл. 1 приведены значения ширины компонент спектра Mn^{2+} в указанных трех образцах геля.

Таблица 1

Значения ширины компонент спектра Mn^{2+} в образцах геля

Продолжительность гелеобразования, сут	Ширина компоненты СТС H_u , Гс, в образцах гелей, содержащих		
	CaO	SrO	CaO+SrO
7	35	34	34
14	31	28	29
42	37	43	40
47	40	45	43

На рис. 3 приведены (согласно табл. 1) изменения ширины линий Mn^{2+} в гелях в зависимости от продолжительности гелеобразования. Полученные зависимости имеют экстремум при продолжительности 14 сут. В общем случае H_u обратно пропорционально продолжительности спин-решеточной релаксации T_1 , которая характеризует подвижность иона ($H_u \approx 1/T_1$). В свою очередь, продолжительность такой релаксации T_1 обратно пропорциональна вязкости среды ρ , что в совокупности соответствует прямо пропорциональной зависимости между шириной линии СТС иона Mn^{2+} и вязкостью окружающей его среды. Следовательно, на рис. 3 отражено не только изменение ширины линии Mn^{2+} во времени, но и изменение вязкости геля, которая первоначально уменьшается, а затем возрастает. Переходная точка, вероятно, соответствует началу процесса гелеобразования. Можно предположить, что в образце геля с SrO процесс гелеобразования начинается раньше, чем в образце с CaO.

К сожалению, использование метода ЭПР для выявления структурных изменений в гелях при их сушке не дало результатов. Спектры ЭПР от ионов Mn^{2+} в образцах геля с CaO и с CaO+SrO как до сушки гелей, так и после нее оказались одинаковыми.

Более существенная информация получена методом ЭПР при его использовании для рассмотрения процесса кальцинации гелей. Спектры ионов Mn^{2+} в кальцинированных гелях, содержащих SrO, CaO и SrO+CaO, показаны на рис. 4. В табл. 2 приведены вычисленные значения ширины компонент СТС от ионов Mn^{2+} (H_u), а также величины

общей ширины суммарной линии ЭПР (H_{\max}), измеренной между максимумами первой и последней компонент спектра.

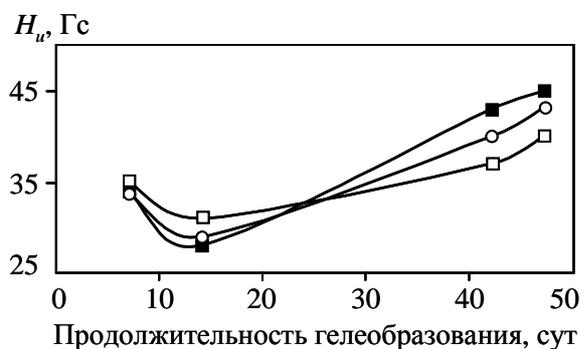


Рис. 3. Изменение ширины линии ионов Mn^{2+} в зависимости от продолжительности гелеобразования в гелях состава SrO (■), CaO (□) и SrO+CaO (○)



Рис. 4. Спектры ЭПР от ионов Mn^{2+} (H_{\max} – общая ширина суммарных линий ЭПР) в кальцинированных при $700^{\circ}C$ образцах гелей с SrO+CaO (1), SrO (2), CaO (3)

Таблица 2

Значения ширины компонент спектра от ионов Mn^{2+} (H_u) и общей ширины суммарной линии ЭПР (H_{\max})

Состав образцов геля	Ширина компонент H_u	Общая ширина суммарной линии ЭПР H_{\max}
	Гс	
SrO	76	544
CaO	100	520
SrO+CaO	115	490

Таким образом, анализ спектров ЭПР кальцинированных образцов гелей позволяет сделать следующие выводы:

– при кальцинации протекает процесс окисления: особенно сильно в гелях, содержащих SrO+CaO (см. рис. 4, 1), вследствие чего спектр от Mn^{2+} имеет очень низкую интенсивность; менее интенсивно окисление протекает в геле с SrO;

– отмечается изменение величины общей ширины суммарной линии ЭПР (H_{\max}): значение $H_{\max}=544$ Гс является характерным и постоянным для всех рассмотренных гелей; уменьшение этой величины свидетельствует о протекании обменных процессов между ионами Mn^{2+} , что может осуществляться при их расположении на достаточно близком расстоянии (это обстоятельство обычно характерно для твердой кристаллической фазы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Артамонова М.В., Асланова М.С., Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. М.: Стройиздат. 1983. 432 с.
2. Dislich H. History and principles of the sol-gel process and some multicomponent oxide coating //J. of Non – Crystalline Solids. 1982. V. 48. P. 11–16.
3. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезёма. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 208 с.

4. Yu F., Ortiz-Longo C.R., White K.W., Hunn D.L. The microstructural characterization of in-situ grown Si_3N_4 whisker-reinforced barium aluminum silicate ceramic matrix composite //Jornal of materials scirnсе. 1999. №34. P. 2821–2835.
5. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Хадаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. М. 1970.
6. Эмануэль Н.М., Кузьмин М.Г. Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1985.

УДК 620.193.2

В.С. Ерасов, Е.А. Котова

ЭРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ТВЕРДЫХ (ПЫЛЕВЫХ) ЧАСТИЦ

В процессе эксплуатации авиационной техники в условиях запыленности воздуха детали летательных аппаратов подвергаются эрозии. Эрозионное воздействие твердых (пылевых) частиц наиболее опасно для лопаток винтовентиляторов и компрессоров двигателей, лопастей вертолетов, винтов самолетов, обшивок фюзеляжа и других деталей. Проанализировано влияние факторов эрозионного воздействия и физико-механических свойств материалов на их эрозионную стойкость. Рассмотрены возможные механизмы и типы эрозионного разрушения. Обозначены основные проблемы при изучении эрозионной стойкости материалов к воздействию твердых частиц.

Ключевые слова: *твердые частицы, эрозионное воздействие, параметры соударения, механизм эрозии, тип разрушения, эрозионная стойкость, эрозионные испытания.*

Рост скоростей полетов летательных аппаратов (ЛА), их эксплуатация в условиях воздействия твердых частиц (попадание в пылевые бури, полеты в пустынях, взлет и посадка с грунтовых аэродромов) предъявляют требования к эрозионной стойкости материалов, используемых в различных деталях ЛА. Эрозионные испытания необходимы для оценки качества новых конструкционных материалов и принятия конструктивных решений при применении таких материалов в ЛА.

При эксплуатации авиационной техники в наибольшей степени проявляется эрозионное воздействие на материалы твердых частиц. Оно наиболее опасно для лопаток винтовентиляторов и компрессоров двигателей, лопастей вертолетов и винтов самолетов, антенных обтекателей, воздухозаборников, обшивок фюзеляжа самолетов и вертолетов и других деталей.

Существует два основных направления, по которым ведутся работы по защите элементов конструкций ЛА от эрозионных повреждений. Первое – конструкторское направление: не допустить (уменьшить) попадание частиц на поверхность материала путем постановки экранов и использования пылезащитных устройств. Второе – материаловедческое направление: создание более эрозионностойких материалов и защитных покрытий.

К параметрам эрозионного воздействия при эксплуатации ЛА относят внешние факторы, воздействующие на материал: частицы, которые по составу и дисперсности идентичны с частицами почвы вблизи аэродромов; концентрация частиц (запыленность); скорость и угол соударения материалов ЛА с частицами; продолжительность