

Оборудование для производства многофункциональных композитных материалов, модифицированных графенами, и изделия из них

С. А. Васин, А. В. Евсеев, В. Ф. Першин

Представлены машины для производства различных добавок наноматериалов, в том числе на основе графена, для модифицирования свойств композитных материалов различного назначения и машины для приготовления изделий из данных материалов при упорядоченном формировании их однородности – нонмиксинге. Представлены результаты экспериментальных исследований, которые показывают обоснованность и преимущества использования данного оборудования при производстве высокоэффективных композитных материалов.

Ключевые слова:

композитные материалы, смеси, нонмиксинг, эксфолиация графита, графены, бетоны, токарный инструмент, полимерные композиты

УДК 621.922: 621.921.34 | ВАК 2.5.6

DOI: 10.22184/2499-9407.2022.29.4.50.55

Создание и использование композитных смесей и материалов является одним из наиболее перспективных и приоритетных направлений развития промышленности как в России, так и за ее пределами. Ежегодно появляются все новые коммерческие проекты с их использованием. При этом создаются композиты и изделия из них как на основе армирующих матриц, так и с использованием модифицирующих компонентов, в том числе графенов. Актуальность научно-технических работ в этом направлении обусловлена прежде всего тем, что в результате модифицирования традиционных отечественных композитов будет происходить их

наноструктуризация и улучшены следующие эксплуатационные характеристики:

- прочность на сжатие и растяжение;
- водонепроницаемость;
- тепло- и электропроводность;
- экранирование от гамма- и нейтронного излучения, а также электромагнитных волн.

Это соответствует стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, а именно: создание новых материалов (Стратегия научно-технологического развития Российской Федерации (утверждена Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 года № 642))[1–7].

Преимущества использования композитных материалов на основе упорядоченных структур, модифицированных графенами, рассмотрим на следующих примерах.

Бетоны

При модифицировании бетона графеновые пластины получают в воде, которая впоследствии используется в качестве воды затворения при его приготовлении. Поскольку графеновые пластины имеют огромную поверхностную энергию, при гидратации цемента они являются центрами кристаллообразования, при этом чем больше центров, тем больше кристаллов и они меньше. Чем меньше кристаллы

при гидратации цемента, тем он плотнее, и прочность его увеличивается до 200% и более [5, 8]. Те же положительные эффекты достигаются армированием композитных бетонов [1, 4, 9].

Токарный инструмент

При использовании композитных бетонов для изготовления державок токарных резцов их демпфирующие свойства были улучшены в 7–10 раз (рис. 1 а). В процессе экспериментальных исследований установлены зависимости для определения прочности и демпфирующей способности державок из композитов на основе бетона (рис. 1 б) [1, 4, 9].

Моторные масла и пластинчатые смазки

При модифицировании моторных масел и пластичных смазок, графеновые пластины получают непосредственно в моторных маслах или смазках, которые являются основой

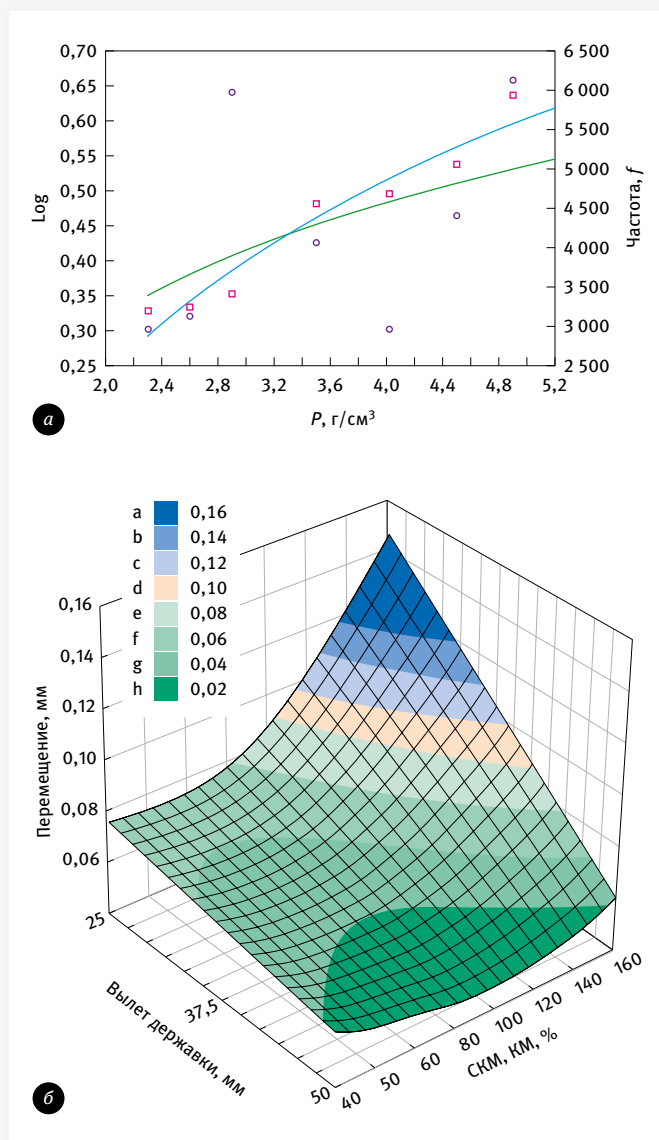


Рис. 1. Графики зависимости логарифмического декремента колебаний и частоты от плотности исследуемых конструкций (а) и зависимости перемещения режущей кромки комбинированного резца от содержания композитного материала и вылета (б)



Рис. 2. Схема получения упорядоченной структуры смеси или композита (а) на двухпозиционном роторном немиксере (б)

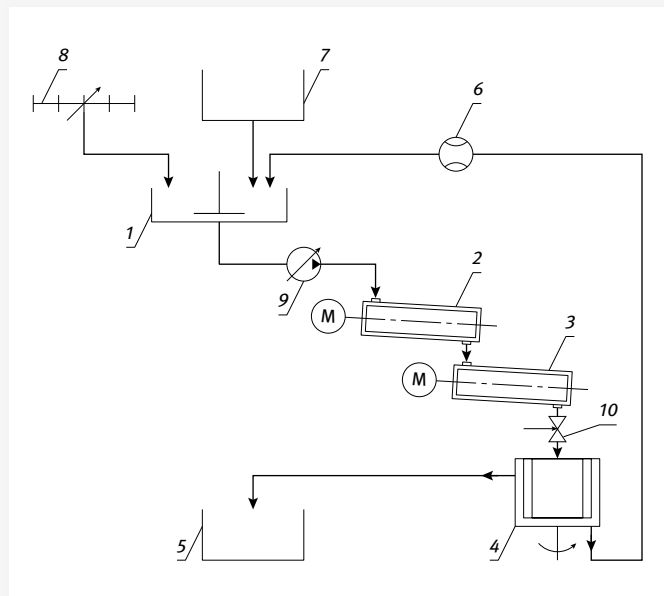


Рис. 3. Способ получения графеносодержащих суспензий эксфолиацией графита и устройство для его реализации: 1 – емкость исходной суспензии, 2 и 3 – роторные аппараты, 4 – центробежный сепаратор, 5 – емкость готовой суспензии, 6 – датчик расхода, 7 – емкость жидкости, 8 – дозатор графита, 9 – насос, 10 – регулирующий вентиль

пластичной смазки. В данном случае графен непосредственно снижает трение, поскольку связь между слоями графена очень слабая [6, 8].

Полимерные композиты на основе смол

При модифицировании эпоксидной смолы и полимерных композитов на основе графеновые пластины получают в отвердителе смолы. Графеновые пластины изменяют структуру полимера. Они работают как связи между полимерными цепочками, позволяя увеличивать твердость композита до трех и более раз [5, 7].

Создание упорядоченных структур смесей и композитных материалов до модифицирования (рис. 2 а) позволяет на начальных этапах приготовления композитов обеспечивать диффузию составляющих компонентов на микроуровне, что особенно важно для производства композитов с использованием модифицирующих наноконструкций. Наиболее простыми машинами для осуществления таких операций являются роторные немиксеры (рис. 2 б) [3, 10].

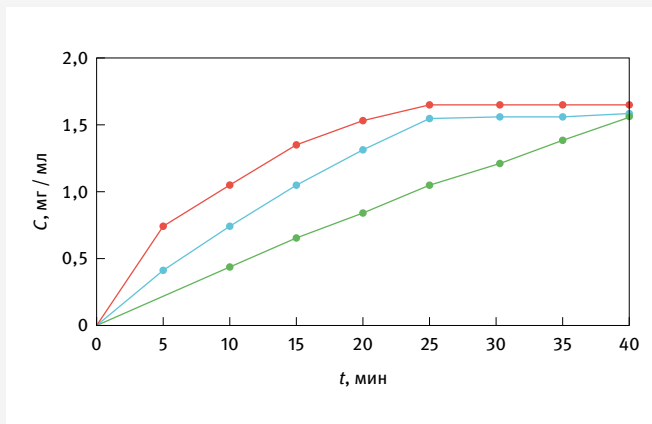


Рис. 4. Зависимость концентрации графеновых структур от времени обработки предлагаемым способом при разных исходных концентрациях графита

При проведении эксперимента осуществлялся немиксинг порошков марганца углекислого основного водного в качестве матрицы ($Mn_3 \cdot m Mn(OH)_2 \cdot n H_2O$) и меди углекислой основной ($CuCO_3$) в качестве наполнителя [2].

Схема получения графенов методом жидкостной эксфолиации представлена на рис. 3 [8].

Представленные зависимости (рис. 4) позволяют сделать выводы, что вполне возможно коммерческое производство графеносодержащих суспензий на уровне до 20 тонн в год, что является несомненным преимуществом по сравнению с зарубежными аналогами [5–7].

Производство изделий с использованием композитных материалов (армированных бетонов) рассмотрим на примере режущего инструмента: торцевых фрез (рис. 5) и державок резцов (см. табл. 1).

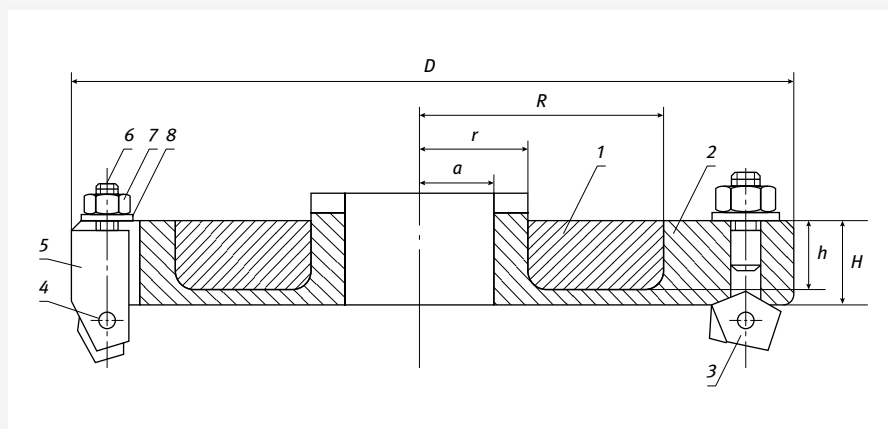


Рис. 5. Торцевая фреза с корпусом, содержащим композит на основе бетона [1, 9]: 1 – кольцеобразная вставка, заполненная композитным материалом; 2 – корпус; 3 – режущая пластина; 4 – штифт; 5 – державка; 6 – гайка; 7 – шайба

На основании многолетних экспериментов можно утверждать, что, если взять в качестве интегрального показателя преимуществ инструмента с использованием композитных бетонов его стойкость, то по сравнению с обычным инструментом с металлическими державками она возросла в 1,2–1,7 раза [1, 4, 9].

Возможно использование нонмиксинга для создания упорядоченных структур композитных материалов после модифицирования их свойств, в том числе графенами. В этом случае может быть реализована упорядоченная укладка микродоз наполнителей и ключевых компонентов, например технических алмазов, с дальнейшей технологической фиксацией их относительно друг друга для получения готового композитного изделия, например абразивного инструмента. Таким же способом можно получать конечную композитную продукцию, если соотношения составляющих ее компонентов невелики, а сами компоненты представляют собой малые партии [2, 3, 10, 13]. Эта технология применима и для армированных композитов, что

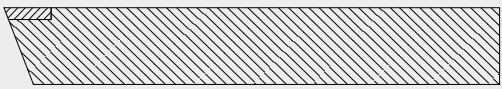
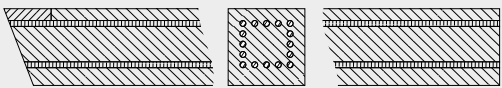
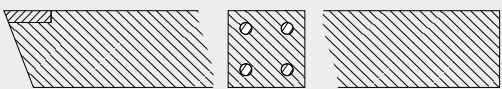
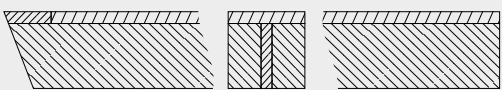
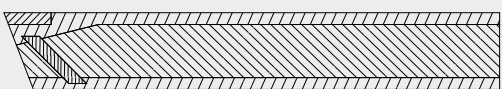
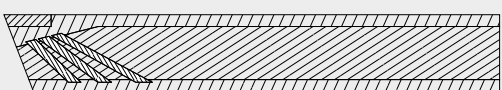
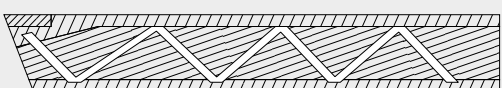
позволяет заметно улучшить эксплуатационные характеристики готовых композитных изделий.

Эффективность использования изделий из композитных смесей и материалов на основе армированных матриц и графенов

Применение нонмиксинга до и после модификации композитных смесей и материалов позволяет получать их высокую однородность на уровне до 1,5% по коэффициенту вариации [2, 10].

Доказано, что для изготовления державок резцов можно применять бетонполимеры, шлакощелочные бетоны и бетоны на основе шлакомагнезиального вяжущего, что значительно снижает их себестоимость. На базе зависимостей прочности и логарифмического декремента колебаний от состава разработана методика выбора состава композита на основе бетона для изготовления державок резцов с требуемыми диссипативными и прочностными характеристиками.

Таблица 1. Сводная таблица конструкций державок резцов в зависимости от содержания композитного материала [1, 9, 11, 12]

Тип образцов балочки-державки	Конструкции балочек-державок	Содержание композитного материала, %	Плотность балочки-державки, г/см ³	Инерционность структуры (конструкции) И, м/с ² /Н	Логарифмический декремент, δ
А		100	2,3	11,92	0,3
Б		95	2,6	7,0	0,32
В		90	2,9	6,34	0,23
Г		80	3,5	4,25	0,425
Д		70	4,02	5,76	0,302
Е		60	4,5	3,8	0,464
Ж		52	4,9	5,96	0,6

В результате экспериментов выявлено, что при использовании резцов с державками из композитов на основе бетона происходит подавление высокочастотных компонент в спектре динамической составляющей силы резания в диапазоне частот от 6000–15 000 Гц. Показано, что, кроме державок для резцов, возможно применение корпусов и державок из композиционных материалов на основе бетона для других видов режущих инструментов (торцовых фрез, борштанг расточных инструментов и др.) [1, 4, 9, 11, 12].

Модифицированные графеном синтетические масла и пластические смазки имеют температуру застывания ниже минус 70 °С [14–16]. С целью повышения эксплуатационных свойств, проведены исследования по модификации смазки графенами и осуществлены сравнительные испытания на машине трения МИ-1М [17]. Структура углеродной пленки определялась методом комбинационно-го рассеивания (КР) света на спектрометре DXR Raman Microscope Thermo Scientific.

Установлено, что при использовании товарной смазки Литол-24 массовый износ деталей на 70% выше, чем при использовании смазки, модифицированной графеном. Определено, что в спектре от углеродной пленки присутствуют приблизительно одинаковые по интенсивности G-линия – 1565 см⁻¹, D-линия – 1340 см⁻¹ и малоинтенсивная 2D-линия – 2700 см⁻¹. Перечисленные линии от металлической поверхности ролика из бронзы в КР-спектре отсутствуют.

В процессе испытания на машине трения пластической смазки Литол-24 с наполнителем из многослойного графена наблюдается разрушение структуры графена и преобразование его в аморфный углерод. В результате определения шероховатости ролика и толщины углеродной пленки профилометром установлено, что шероховатость поверхности с углеродной пленкой меньше по сравнению с чистой металлической поверхностью ролика из бронзы в следующем соотношении [18]: 0,176–0,168 ↔ 0,008 мкм и 0,566–0,485 ↔ 0,071 мкм, глубина впадин профиля на поверхности с углеродной пленкой уменьшилась на 0,116 мкм. Высота выступов профиля на поверхности с углеродной пленкой увеличилась на 0,161 мкм. При этом расчетным путем определено, что ориентировочная толщина углеродной пленки составляет 0,138 мкм. На основании проведенных исследований можно утверждать, что модификация товарной смазки Литол-24 графенами способствует образованию защитной противоизносной пленки на поверхности трения, тем самым снижая износ и увеличивая срок службы деталей машин, изготовленных из меди, олово- и цинкосодержащих сплавов [14–16].

В результате наполнения цементной матрицы композитного бетона чешуйками графена происходит увеличение прочности бетона на сжатие и изгиб на 30 и 25% соответственно, одновременно с этим снижается водопоглощение на 300% [5–8] по сравнению со стандартными рецептурами бетона.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- разработаны технологические комплексы приготовления композитных материалов для производства различной промышленной продукции: бетонов, режущего инструмента, полимерных композитов, смазок и масел;
- доказана высокая эффективность технологии получения композитов нонмиксингом из упорядоченных структур до и после модификации их свойств;
- разработана новая технология получения мало- и многослойных графенов для модификации свойств новых композитных материалов;
- экспериментально доказана высокая эффективность использования армированных композитов при производстве режущих инструментов, в том числе с использованием сплавов цветных металлов;
- экспериментально доказано значительное улучшение свойств композитных синтетических смазок и масел, применительно к трущимся парам деталей машин из сплавов цветных металлов и бетонов при их модификации мало- и многослойными графенами, и обоснованы широкие перспективы развития данного научно-производственного направления.

Литература

1. **Васин С. А.** Проектирование, технология изготовления режущих инструментов в державках из композита на основе бетона с повышенными демпфирующими свойствами и особенности их эксплуатации: автореферат дис. ... д-ра техн. наук: 05.03.01, 05.16.06. М., 1995. 36 с.
2. **Евсеев А. В.** Теория и оборудование детерминированного формирования однородности гетерогенных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. Тула, 2021. 297 с.
3. **Евсеев А. В.** Нонмиксинг // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2019. Вып. 9. С. 27–36.
4. **Васин С. А., Васин Л. А., Бородин Н. Н.** Системная оценка динамических свойств композитов для изготовления державок токарных станков. М.: Машиностроение, 2008. 275 с.
5. **Першин В. Ф., Аль-Шиблави К. А., Баранов А. А., Пасько Т. В.** Получение малослойного графена способом жидкофазной сдвиговой эксфолиации // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2019. Т. 25. № 1. С. 143–154.
6. **Першин В. Ф.** Влияние режимных и геометрических параметров на кинетику процесса жидкофазной сдвиговой эксфолиации графита в стержневой барабанной мельнице // Вестник ТГТУ. 2019. Т. 25. № 2. С. 320–328. DOI: 10.17277/vestnik.2019.02.pp.320–328.
7. Production of Few-Layer and Multilayer Graphene by Shearing Exfoliation of Graphite in liquids / Pershin V. F.,

- Krasnyanskiy M. N., Alhilo Z. A. A., Al-Mashhadani A. M. R., Baranov A. A. and Osipov A. A. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 693 012023. 2019.
8. Патент РФ № 2737925 Способ получения графеносодержащих суспензий эксфолиацией графита и устройство для его реализации / Першин В. Ф. Опубл. 04.12.2020. Бюл. № 34.
 9. **Васин С. А.** Прогнозирование виброустойчивости инструмента при точении и фрезеровании. М.: Машиностроение, 2006. 383 с.
 10. Патент РФ № 2707998. Способ получения смеси из сыпучих компонентов и устройство для его осуществления / А. В. Евсеев. Опубл. 03.12.19. Бюл. № 34.
 11. Патент РФ № 2280542 МКИ В23 27/00 Резец / Васин С. А., Васин Л. А., Бородкин Н. Н. Опубл. 27.07.2006. Бюл. № 21.
 12. Патент РФ № 2281196 МПК В23Р 27/00 и В23В 27/00 Способ изготовления токарного резца / Васин С. А., Васин Л. А., Бородкин Н. Н. Опубл. 10.08.2006. Бюл. № 22.
 13. **Evseev A. V.** Automatic mixers for the synthesis of functional mixtures with desired properties from small batches // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1260 (2019) 032015 DOI:10.1088/1742-6596/1260/3/032015.
 14. **Першин В. Ф., Овчинников К. А., Алхило З., Столяров Р. А., Меметов Н. Р.** Создание экологичных смазок, модифицированных графеном // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13, № 5–6. С. 131–135.
 15. **Pershin V., Ovchinnikov K., Al-Hilo Z., Memetov N., Tkachev A., Galunin E.** A graphene masterbatch for modification of frost-resistant plastic lubricants / AIP Conference Proceedings 2041, 020016 (2018)
 16. **Al-Hilo Z., Pershin V., Osipov A.** Kinetics of liquid-phase shear exfoliation of graphite in synthetic oils MATEC Web of Conferences 315, 06003 (2020), ICMSSTE 2020.
 17. **Нагдаев В. К., Вязинкин В. С., Забродская А. В., Остриков В. В., Сафонов В., Першин В. Ф.** Результаты исследований смазки, модифицированной многослойным графеном // Наука в центральной России. 2021. № 2 (50). С. 71–77.
 18. ГОСТ 1628-2019. Прутки бронзовые. Технические условия.

Авторы

- Васин Сергей Александрович** – доктор технических наук, профессор кафедры «Городское строительство, архитектура и дизайн» ФГБОУ ВО «Тулский государственный университет».
- Евсеев Алексей Владимирович** – доктор технических наук, доцент кафедры «Технологические системы пищевых, полиграфических и упаковочных производств» ФГБОУ ВО «Тулский государственный университет».
- Першин Владимир Федорович** – доктор технических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет».



Металлообработка. Сварка – Урал

международная выставка технологий,
оборудования, материалов для машиностроения,
металлообрабатывающей промышленности
и сварочного производства



14–17 марта 2023
Екатеринбург

крупнейший
специализированный
региональный проект в России

(342) 264-64-27
egorova@expoperm.ru
www.metal-ekb.expoperm.ru

