

УДК 669.017.165

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-1-1

Р.О. Вахромов¹, Е.А. Ткаченко¹, Е.А. Лукина¹, А.А. Селиванов¹

ВЛИЯНИЕ ГОМОГЕНИЗАЦИОННОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СЛИТКОВ ИЗ СПЛАВА 1933 СИСТЕМЫ Al–Zn–Mg–Cu

Гомогенизационный отжиг слитков проводится для растворения неравновесных избыточных фаз, устранения внутрикристаллитной ликвации и уменьшения внутренних напряжений в слитках из алюминиевых сплавов. Одновременно происходит процесс распада алюминиевого твердого раствора присутствующих в сплавах малых добавок переходных металлов (марганца, хрома, циркония) с образованием дисперсоидов.

Проведено исследование влияния различных режимов гомогенизации на объемную долю неравновесных структурных составляющих, свойства слитка из сплава 1933 при повышенных температурах, плотность распределения и размер образующихся дисперсоидов Al_3Zr .

Ключевые слова: сплав 1933 системы Al–Zn–Mg–Cu, гомогенизационный отжиг, слитки, микроструктура, дисперсоиды Al_3Zr , устойчивость пересыщенного твердого раствора.

Homogenizing annealing of ingots is held to dissolve the nonequilibrium excess phases, eliminating intergranular segregation and reduce internal stresses in the ingots of aluminum alloys. Simultaneously, there is a process of disintegration of solid solution of aluminum small additions of transition metals (manganese, chromium, zirconium) to form dispersoids.

The influence of different modes of homogenization on the volume fraction of nonequilibrium structural components, the properties of the 1933 alloy ingot at elevated temperatures, density of distribution and size of Al_3Zr dispersoid are represented.

Keywords: 1933 alloy of Al–Zn–Mg–Cu, homogenization annealing, ingots, microstructure, dispersoids Al_3Zr , quench sensitivity.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

На протяжении многих лет алюминиевые сплавы занимают доминирующее положение в конструкциях авиационной и космической техники. Одной из актуальных задач в области авиастроения является повышение весовой и экономической эффективности самолетов новых поколений [1–3].

С этой точки зрения особый научно-практический интерес представляют высокопрочные сплавы системы Al–Zn–Mg–Cu, которые имеют высокую удельную прочность, при этом они технологичны при изготовлении деформированных полуфабрикатов, а рациональное использование различных режимов термической обработки позволяет управлять комплексом их служебных характеристик в широком диапазоне применительно к требуемым условиям эксплуатации [4].

В настоящее время одним из основных конструкционных материалов для деталей силового набора планера современных изделий авиационной техники является высокопрочный алюминиевый ковочный сплав 1933 системы Al–Zn–Mg–Cu, разработанный во ФГУП «ВИАМ» [5–7]. Сплав применяют в виде массивных полуфабрикатов толщиной до 250 мм, для изготовления которых используют крупногабаритные слитки [8].

Структура промышленных слитков, отлитых методом непрерывного литья, неоднородна. Она состоит из дендритов твердого раствора переменного состава, между ветвей которых расположены скопления неравновесных избыточных интерметаллидных фаз, которые затрудняют деформирование слитка, а при значительных растягивающих напряжениях, возникающих в металле при ковке, приводят к образованию трещин. Для устранения последствий неравновесной кристаллизации применяют гомогенизацию слитков [9].

Гомогенизацию проводят при температуре полной или наибольшей растворимости интерметаллидных фаз, но не превосходящей температуры равновесного солидуса. В некоторых алюминиевых сплавах в результате неравновесных условий затвердевания слитка могут образовываться избыточные неравновесные эвтектики с температурой плавления ниже температуры равновесного солидуса сплава. В связи с этим при выборе температуры гомогенизации желательно избегать оплавления слитка, поскольку это может привести к снижению свойств полуфабрикатов [10].

При выборе режима гомогенизации для большинства современных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu также необходимо принимать во внимание то обстоятельство, что наряду с растворением неравновесных избыточных фаз при гомогенизации происходит процесс распада твердого раствора марганца, хрома и циркония, вводимых в сплав в качестве переходных элементов-антирекристаллизаторов [11]. Введение указанных элементов при этом приводит к снижению устойчивости пересыщенного твердого раствора сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu, ускоряя тем самым его распад при низких скоростях охлаждения в процессе закалки. В результате этого увеличиваются разброс и анизотропия механических и коррозионных свойств по всему сечению полуфабрикатов после искусственного старения.

Марганец и хром, по сравнению с цирконием, в большей степени снижают устойчивость пересыщенного твердого раствора [12]. В связи с этим содержание примесей Mn и Cr в сплаве 1933, который используется в основном для изготовления массивных полуфабрикатов, ограничено ($\leq 0,1\%$ (по массе) и $\leq 0,05\%$ (по массе) соответственно). При содержании Mn и Cr в сплаве 1933 в указанной концентрации, они находятся исключительно в твердом растворе.

В качестве элемента-антирекристаллизатора в сплав 1933 введен цирконий в количестве 0,10–0,15% (по массе). Интерметаллид циркония Al_3Zr выпадает в виде осободисперсных частиц (около сотых долей микрометра), существенно меньших по размерам по сравнению с выделениями интерметаллидов хрома и марганца [13, 14].

При увеличении продолжительности гомогенизации средний размер дисперсоидов может достигать 30–40 нм. С увеличением размера дисперсоидов уменьшается их когерентность к матрице и они становятся центрами гетерогенного зарождения фазы $MgZn_2$ в процессе распада пересыщенного твердого раствора при низкой скорости охлаждения при закалке [15–22].

С учетом вышесказанного при выборе режима гомогенизации для сплава 1933 необходимо оценивать его эффективность не только по растворению неравновесных интерметаллидных фаз и устранению микроликвации, но и по плотности и размеру образующихся в процессе гомогенизации дисперсоидов Al_3Zr .

В данной работе проведено исследование влияния различных режимов гомогенизации на объемную долю неравновесных структурных составляющих, свойства слитка из сплава 1933 при повышенных температурах, распад пересыщенного твердого раствора циркония в алюминии.

Материалы и методы

Исследования проводили на цилиндрическом слитке диаметром 305 мм из сплава 1933, полученном в условиях металлургического производства ОАО «КУМЗ». Химический состав сплава соответствует требованиям ОСТ1 90026. От слитка были отобраны темплеты толщиной 50 мм, которые были подвергнуты гомогенизации по шести режимам в интервале температур 350–465°C с выдержкой от 4 до 36 ч.

Микроструктуру темплетов исследовали на закаленных с температуры гомогенизации шлифах при помощи металлографического микроскопа Olympus GX51, оснащенного цифровой камерой. Для проведения количественного анализа применяли программное обеспечение Olympus Stream Basic.

Исследования тонкой структуры темплетов проводили на фольгах методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронно-микроскопические исследования проведены при ускоряющем напряжении 200 кВ на просвечивающем электронном микроскопе Tescna G2 F20 S-TWIN TMP-JEM 200 CX с термополевым катодом типа Шоттки, оснащенном системой для рентгеноспектрального микроанализа Oxford X-Max.

Механические свойства при растяжении (σ_b , $\sigma_{0,2}$, δ) при комнатной (20°C) и повышенных (330–450°C) температурах определяли на образцах, отобранных в осевом направлении, в соответствии с требованиями ГОСТ 1497–84 с применением универсальной электромеханической машины компании Zwick/Roell (Германия), оснащенной термокабинетом для проведения испытаний в диапазоне температур от 20 до 600°C.

Результаты

Исследование макроструктуры слитка диаметром 305 мм из сплава 1933 показало, что структура равноосная и мелкозернистая по всему сечению. Пористости, неметаллических и интерметаллидных включений в исследуемых слитках не обнаружено (рис. 1, а). Микроструктура слитка дендритная с размером литого зерна 50–100 мкм (рис. 1, б).

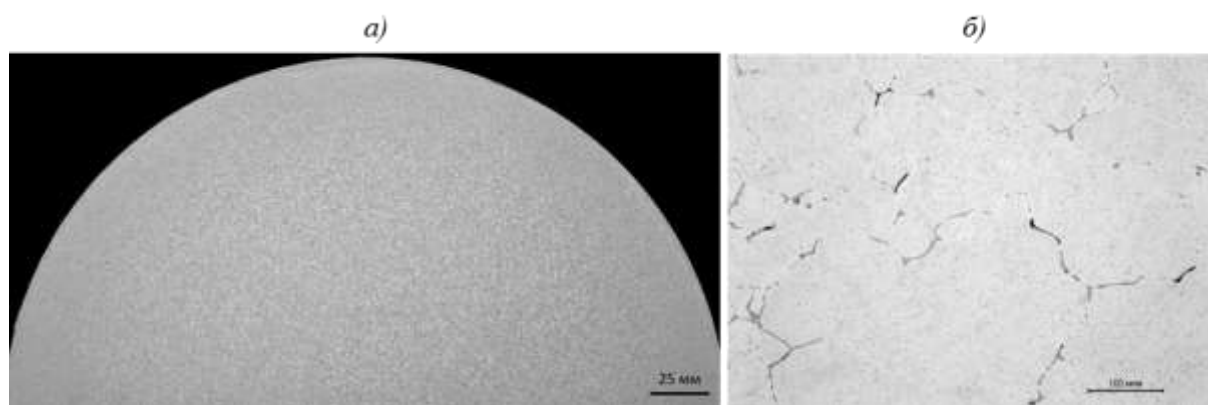


Рис. 1. Макро- (а, поперечное сечение) и микроструктура (б) слитка диаметром 305 мм из сплава 1933 в литом состоянии

Методом МРСА установлено, что по границам дендритных ячеек твердого раствора (α) находятся сложные неравновесные эвтектики, содержащие фазы Al_7Cu_2Fe и $Mg(Zn, Cu, Al)_2$ (рис. 2, табл. 1).

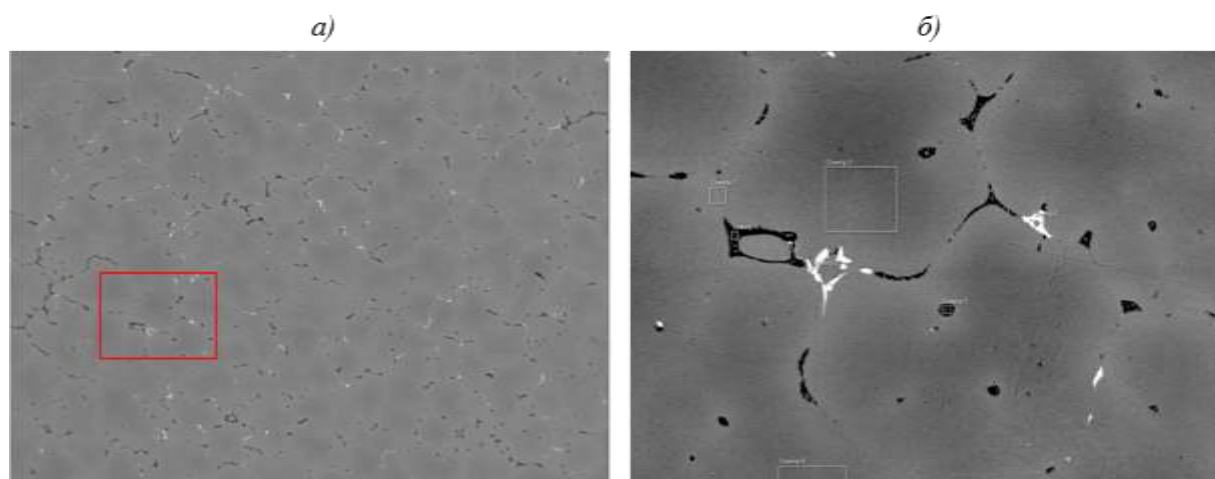


Рис. 2. Структура слитка из сплава 1933 в литом состоянии:

а – фрагмент микроструктуры (красным цветом обозначена область проведения локального химического анализа фаз и твердого раствора); *б* – анализируемые структурные элементы, состав которых приведен в табл. 1

Таблица 1

Химический состав эвтектических фаз и твердого раствора

Спектр	Содержание элементов, % (по массе)					Фаза
	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	
1	–	55	25,5	14,6	2,8	Al ₇ Cu ₂ Fe
2	–	54,6	26,5	14,3	2,6	Al ₇ Cu ₂ Fe
3	1,5	90,5	–	0,8	7,1	α
4	2	86,6	–	2,8	8,6	Mg(Zn, Cu, Al) ₂
5	1,8	86,2	–	3,2	8	Mg(Zn, Cu, Al) ₂
6	1,5	90,2	–	1	7,3	α
7	2,1	87,1	–	1,9	8,9	Граница зерна

Для изучения влияния температуры и продолжительности выдержки при гомогенизации на процесс растворения неравновесных избыточных фаз и распад пересыщенного твердого раствора циркония выбраны режимы, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Выбранные режимы гомогенизации для проведения исследований

Условный номер режима	Режим гомогенизации
1	350°C, 26 ч
2	460°C, 4 ч
3	350°C, 26 ч+460°C, 4 ч
4	460°C, 24 ч (стандартный режим)
5	460°C, 36 ч
6	465°C, 12 ч

Режим 4 является стандартным для сплава 1933, режимы 3 и 5 выбраны для изучения влияния продолжительности гомогенизации на размер дисперсоидов Al₃Zr, режимы 1 и 3 – для изучения влияния двухступенчатой гомогенизации на структурно-фазовый состав слитка, режим 6 – для изучения эффективности проведения гомогенизации вблизи температур неравновесного солидуса.

Эффективность режима гомогенизации оценивалась по изменению объемной доли структурных составляющих и свойств темплетов из сплава 1933 при повышенных температурах. После гомогенизации исследована микроструктура и определена объемная доля нерастворившихся фаз (рис. 3, табл. 3).

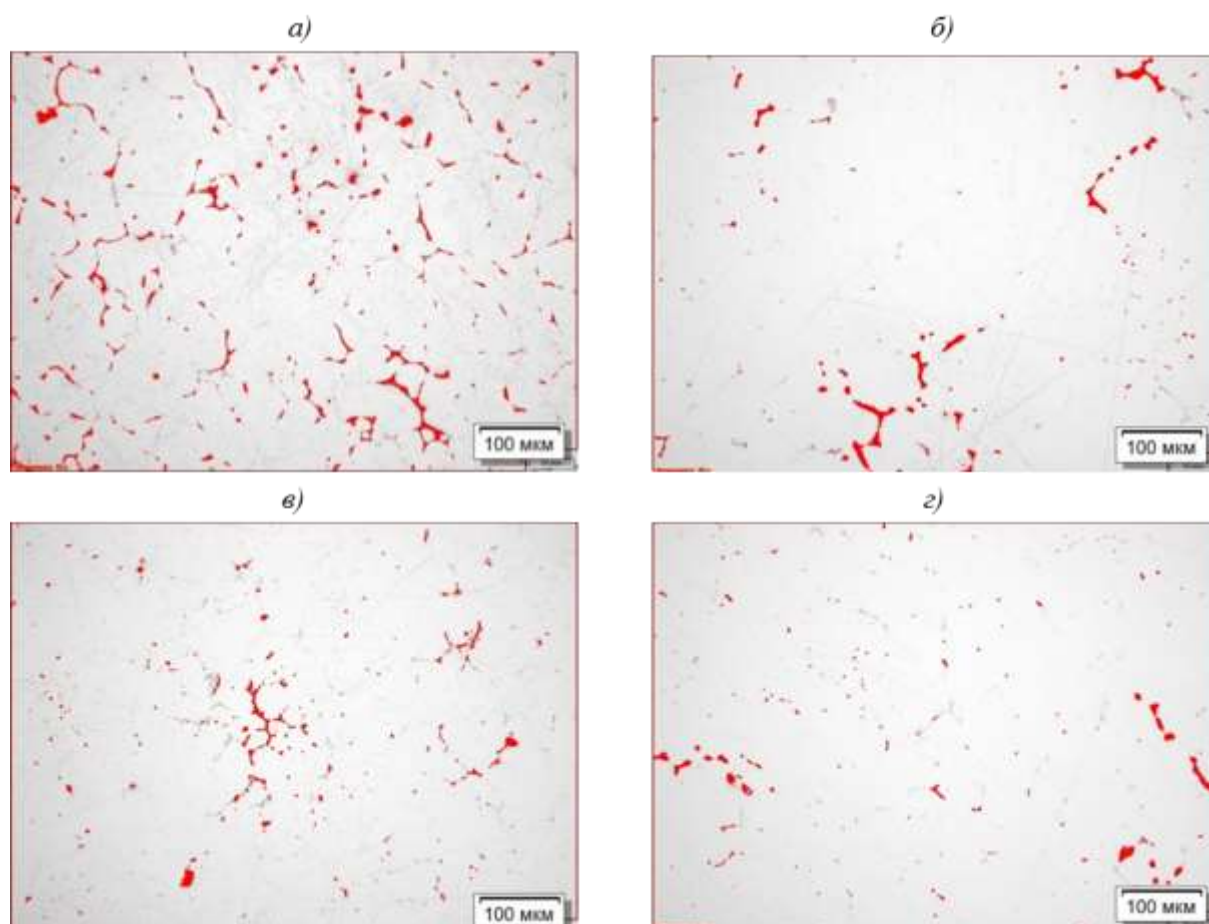


Рис. 3. Микроструктура слитка из сплава 1933 после различных режимов гомогенизации (охлаждение с температуры гомогенизации в холодной воде):

a – без гомогенизации (литое состояние); *б* – режим 2 (460°C, 4 ч); *в* – режим 4 (460°C, 24 ч); *г* – режим 5 (350°C, 26 ч+460°C, 4 ч)

Таблица 3

Объемная доля фаз в темплетах, вырезанных из слитка, после гомогенизации		
Условный номер режима	Режим гомогенизации	Изменение объемной доли фаз, %
1	350°C, 26 ч	2,37
2	460°C, 4 ч	1,46
3	350°C, 26 ч+460°C, 4 ч	0,80
4	460°C, 24 ч (стандартный режим)	0,96
5	460°C, 36 ч	0,78
6	465°C, 12 ч	1,05

Из данных табл. 3 видно, что наиболее интенсивно диффузионные процессы растворения протекают в первые 12 ч после начала гомогенизации, что обеспечивает уменьшение на 40–55% объемной доли интерметаллидных фаз (режимы 2 и 6). Затем

эффективность гомогенизации резко падает (на 12–17% за последующие 24–30 ч), поскольку уменьшается скорость диффузии вследствие уменьшения градиента концентрации по объему зерна. Режим 5 обеспечивает наилучшую растворимость интерметаллидных фаз благодаря большей продолжительности выдержки. Применение двухступенчатого режима 3 также обеспечивает эффективное растворение неравновесных фаз (0,80% (объемн.)) [23].

Проведен микрорентгеноспектральный анализ образца из слитка, гомогенизированного по двухступенчатому режиму 3 и охлажденного с температуры гомогенизации в воде. Установлено, что в структуре присутствуют исключительно светлые частицы нерастворимой фазы $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ (рис. 4). Уменьшение объемной доли данной фазы возможно только при ограничении содержания примеси железа в сплаве 1933. Все остальные неравновесные фазы, содержащие атомы основных компонентов, растворены в процессе гомогенизации (табл. 4).

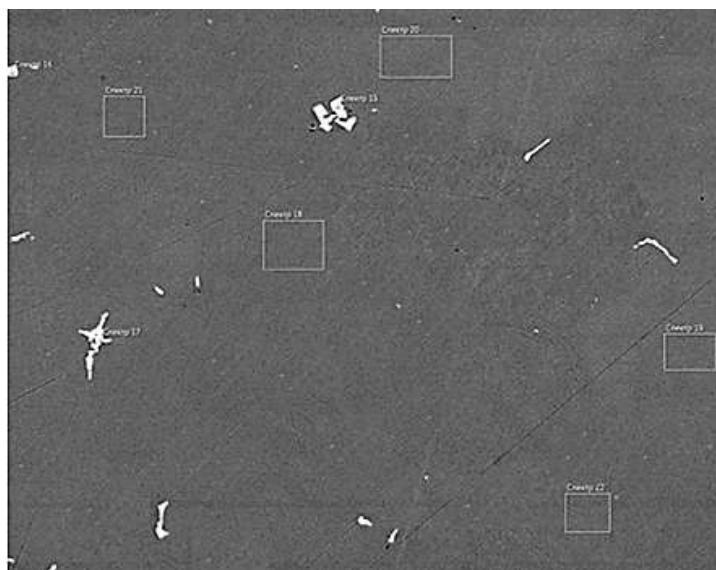


Рис. 4. Структура слитка из сплава 1933 в гомогенизированном (режим 3) состоянии (в рамках выделены области, химический состав которых приведен в табл. 4)

Таблица 4

Локальный химический состав фаз и твердого раствора

Спектр	Содержание элементов, % (по массе)					Фаза
	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	
15	—	53,8	28,9	12,6	0,6	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
16	—	53,9	27,1	14,3	0,7	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
17	—	55,5	27,3	12,3	0,7	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
18	1,9	88,4	—	1	7,1	α
19	1,9	88,5	—	1	7	α
20	1,9	88,2	—	1,1	7,1	α
21	1,8	88	—	1	7	α
22	1,9	88,5	—	1	7,1	α

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследован распад пересыщенного твердого раствора циркония в сплаве 1933 после различных режимов гомогенизации (рис. 5). Проведен количественный анализ тонкой структуры, определены средний размер и плотность выделений дисперсоидов Al_3Zr после различных режимов гомогенизационного отжига (табл. 5).

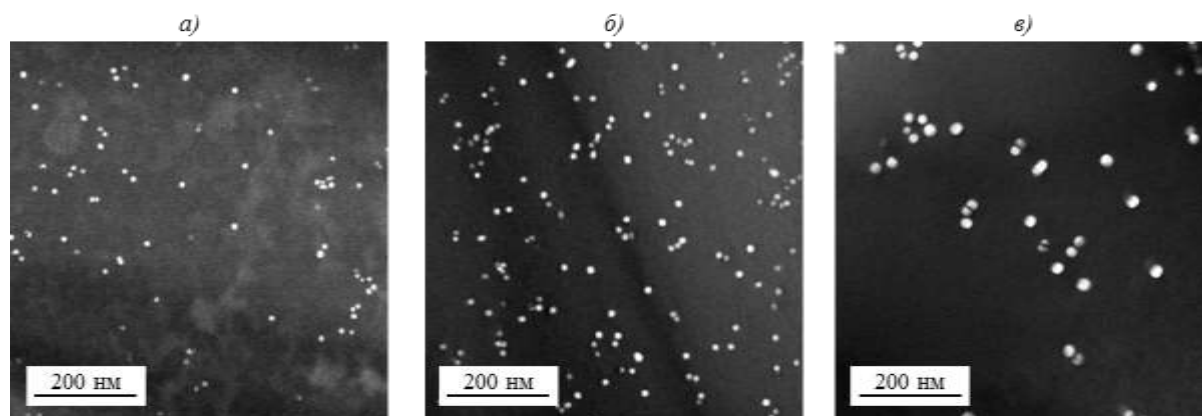


Рис. 5. Темнопольное изображение выделений метастабильной β' -фазы (Al_3Zr) в структуре слитка из сплава 1933 после различных режимов гомогенизации:

а – режим 1 (350°C , 26 ч); *б* – режим 3 (350°C , 26 ч+ 460°C , 4 ч); *в* – режим 5 (460°C , 36 ч)

Таблица 5

Количественные характеристики частиц Al_3Zr после различных режимов гомогенизации

Условный номер режима	Режим гомогенизации	Средний размер частиц, нм	Плотность, см^{-3}
1	350°C , 26 ч	11,04	$0,8 \cdot 10^{15}$
2	460°C , 4 ч	13,85	$3,8 \cdot 10^{14}$
3	350°C , 26 ч+ 460°C , 4 ч	14,60	$2,1 \cdot 10^{15}$
5	460°C , 36 ч	23,13	$1,4 \cdot 10^{15}$

Из данных табл. 5 и темнопольных изображений структуры (рис. 5) видно, что при температуре 460°C при увеличении продолжительности гомогенизации с 4 до 36 ч плотность выделений и их средний размер увеличиваются (с 13,85 до 23,13 нм соответственно). Максимальная плотность выделений при этом получена после двухступенчатой гомогенизации.

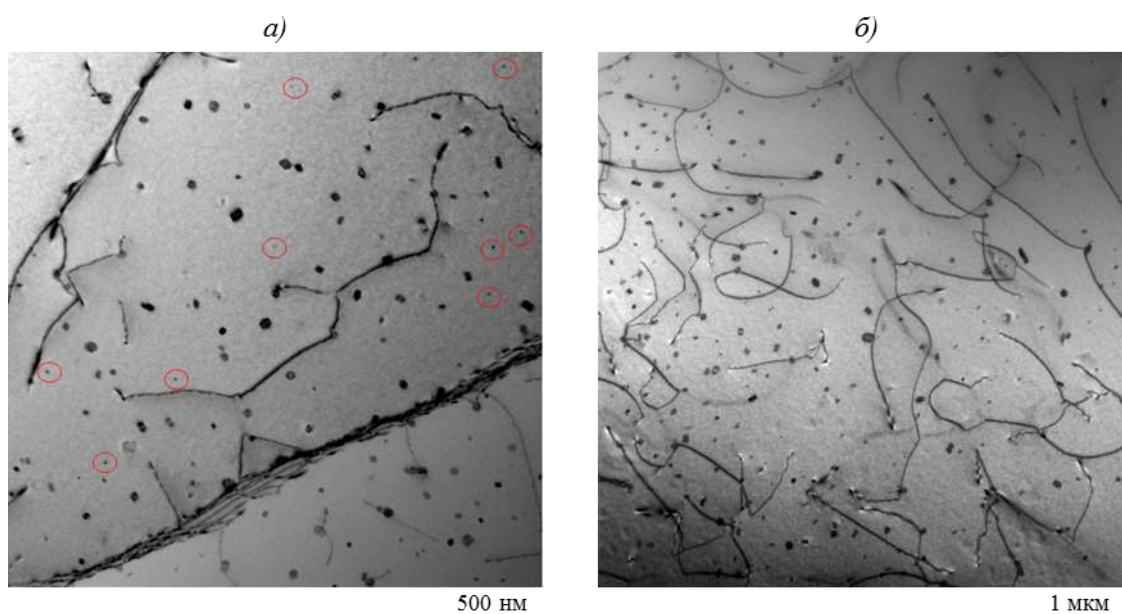


Рис. 6. Светлопольное изображение выделений Al_3Zr в структуре слитка из сплава 1933 после различных режимов гомогенизации:

а – режим 1 (350°C , 26 ч); *б* – режим 3 (350°C , 26 ч+ 460°C , 4 ч)

На первой ступени гомогенизации (350°C, 26 ч) интенсивно происходит зарождение частиц Al_3Zr различного размера (рис. 6, *а*), также предположительно образуются наноразмерные предвыделения (на рис. 6 выделены красным цветом), обогащенные цирконием. На второй ступени гомогенизации происходит рост зародившихся на первой ступени частиц Al_3Zr и предвыделений (рис. 6, *б*), что обеспечивает повышенную плотность распределения дисперсоидов по сравнению с другими одноступенчатыми режимами гомогенизации. Средний размер дисперсоидов при этом на 35% меньше, чем размер дисперсоидов после гомогенизации при 460°C в течение 36 ч вследствие меньшей продолжительности второй высокотемпературной ступени отжига.

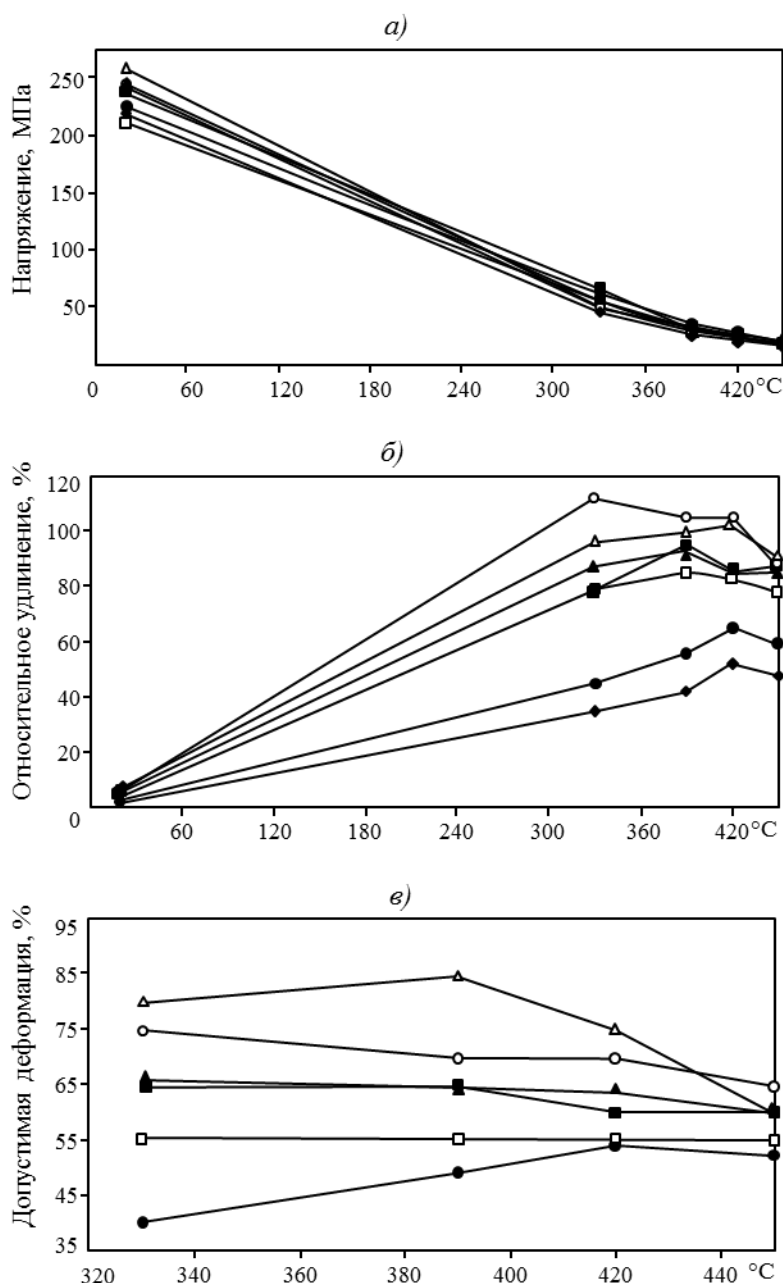


Рис. 7. Влияние температуры на сопротивление деформации (*а*) и технологическую пластичность при растяжении (*б*) и осадке (*в*) слитков из сплава 1933, гомогенизированных по различным режимам: $\blacklozenge$ – без гомогенизации (литое состояние); $\bullet$ – режим 1 (350°C, 26 ч); $\blacksquare$ – режим 2 (460°C, 4 ч); $\circ$ – режим 3 (350°C, 26 ч+460°C, 4 ч); $\blacktriangle$ – режим 4 (460°C, 24 ч); $\triangle$ – режим 5 (460°C, 36 ч); $\square$ – режим 6 (465°C, 12 ч)

Определены механические свойства при растяжении (σ_b , δ) и осадке образцов, вырезанных из темплетов слитка и гомогенизированных по шести режимам (образцы отобраны из зоны $1/2$ радиуса слитка в осевом направлении). Проведена оценка влияния режима гомогенизационного отжига на технологические свойства слитков при комнатной (20°C) и повышенных ($330\text{--}450^\circ\text{C}$) температурах. Зависимость механических свойств от температуры испытания приведена на рис. 7. Видно, что для слитков, гомогенизированных по режимам 3 и 5, обеспечивающим наилучшую растворимость интерметаллидных фаз (табл. 3), в температурном интервале $330\text{--}420^\circ\text{C}$ достигаются максимальные значения характеристик пластичности ($\delta=90\text{--}110\%$). Допустимая степень деформации при осадке за один нагрев составляет $70\text{--}75\%$, что позволяет проводить горячую деформацию слитков при изготовлении поковок в указанном интервале температур.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о взаимосвязи установленных структурных особенностей слитков после различных режимов гомогенизации с показателями их технологической пластичности в интервале температур горячей деформации сплава 1933.

Обсуждение и заключения

Исследовано влияние гомогенизационного отжига на растворение избыточных неравновесных фаз в слитке из сплава 1933. Наиболее интенсивно диффузионные процессы растворения протекают в первые 12 ч после начала гомогенизации, что обеспечивает уменьшение на $40\text{--}55\%$ объемной доли интерметаллидных фаз (режимы 460°C , 4 ч и 465°C , 12 ч). Затем эффективность гомогенизации резко падает (на $12\text{--}17\%$ за последующие 24–30 ч), поскольку уменьшаются поверхность контакта между оставшимися частицами фаз и твердым раствором и скорость диффузии вследствие снижения градиента концентрации по объему зерна. Режимы 3 и 5 (350°C , 26 ч + 460°C , 4 ч и 460°C , 36 ч) обеспечивают наилучшую растворимость интерметаллидных фаз (объемная доля нерастворившихся фаз: 0,8 и 0,78% соответственно).

Исследовано влияние температурно-кинетических параметров гомогенизации на распад пересыщенного твердого раствора циркония в сплаве 1933. При увеличении продолжительности гомогенизации с 4 до 36 ч при температуре 460°C плотность выделений Al_3Zr и их средний размер увеличиваются (с 13,85 до 23,13 нм соответственно). Максимальная плотность выделений получена после двухступенчатой гомогенизации. На первой ступени гомогенизации (350°C , 26 ч) интенсивно происходит зарождение частиц Al_3Zr , видны наноразмерные предвыделения, обогащенные цирконием. На второй ступени гомогенизации (460°C , 4 ч) происходит рост зародившихся на первой ступени частиц Al_3Zr и предвыделений, что обеспечивает повышенную плотность выделений по сравнению с другими рассмотренными режимами гомогенизации.

В интервале температур $330\text{--}450^\circ\text{C}$ определены механические свойства при растяжении и осадке образцов из слитков, гомогенизированных по различным режимам. Для слитков, гомогенизированных по режимам 3 и 5 (350°C , 26 ч + 460°C , 4 ч и 460°C , 36 ч), которые обеспечивают наилучшую растворимость интерметаллидных фаз в температурном интервале $330\text{--}420^\circ\text{C}$, достигаются максимальные значения характеристик пластичности ($\delta=90\text{--}110\%$). Допустимая степень деформации за один нагрев составляет $70\text{--}75\%$, что позволяет проводить горячую деформацию слитков при изготовлении различных полуфабрикатов в указанном температурном интервале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.

3. 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.
4. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Попова О.И. Влияние основных легирующих компонентов, микродобавок и примесей на свойства ковочных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu //Цветные металлы. 2013. № 5 (845). С. 61–65.
5. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 167–182.
6. Тарасов Ю.Н., Вахромов Р.О. Применение алюминиевых сплавов, разработанных под руководством академика И.Н. Фридляндера, в отечественной авиационной технике //Цветные металлы. 2013. № 9 (849). С. 37–39.
7. Тарасов Ю.Н., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
8. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Попова О.И., Милевская Т.В. Обобщение опыта применения и оптимизация технологии изготовления полуфабрикатов из высокопрочного алюминиевого сплава 1933 для силовых конструкций современной авиационной техники //Авиационные материалы и технологии. 2014. № 2. С. 34–39.
9. Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы //Металлургия. 1979. 208 с.
10. Гомогенизация слитков алюминиевых сплавов. ТР 50-31-70. М.: ВИЛС.1970. 24 с.
11. Фридляндер И.Н. Металловедение алюминиевых сплавов. М.: Наука. 1985. 238 с.
12. Белов Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М.: Изд. дом МИСиС. 2010. 511 с.
13. Вахромов Р.О., Ткаченко Е.А., Антипов В.В. Закономерности формирования структуры и свойств ковочных сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu с различным содержанием основных легирующих компонентов, микродобавок и примесей //Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королева (Национального исследовательского университета). 2012. № 5–1 (36). С. 215–222.
14. Vakhromov R.O., Tkachenko E.A., Antipov V.V. Research and Development of High-Strength of Al–Zn–Mg–Cu Alloys //Proceedings 13th International Conference on Aluminum Alloys. 2012. P. 1514–1520.
15. Lima S.T., Yun S.J., Namb S.W. Improved quench sensitivity in modified aluminum alloy 7175 for thick forging applications //Materials Science and Engineering, A. 2004. V. 371 (1–2). P. 82–90.
16. Robinson J.S., Cudd R.L., Tanner T.D. Quench sensitivity and tensile property inhomogeneity in 7010 forgings //Journal of Materials Processing Technology. 2001. V. 119 (1–3). P. 261–267.
17. Li Pei-yue, Bai-qing Xiong, Yong-an Zhang, Zhi-hui Li, Bao-hong Zhu, Feng Wang, Hong-wei Liu. Quench sensitivity and microstructure character of high strength AA7050 //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. V. 22 (2). P. 268–274.
18. Yu-lin Zheng, Cheng-bo Li, Sheng-dan Liu, Yun-lai Deng, Xin-ming Zhang. Effect of homogenization time on quench sensitivity of 7085 aluminum alloy //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. V. 24. P. 2275–2281.
19. Xin-ming Zhang, WenJun Liu, ShengDan Liu, MingZhe Zhou. Effect of processing parameters on quench sensitivity of an AA7050 sheet //Materials Science and Engineering, A. 2011. V. 528. P. 795–802.
20. Li X.M., Starink M.J. Identification and analysis of intermetallic phases in overaged Zr-containing and Cr-containing Al–Zn–Mg–Cu alloys//Alloys Compd. 2011.V. 509. P. 471–476.
21. Marlaud T., Deschamps A., Bley F., Lefebvre W., Baroux B. Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al–Zn–Mg–Cu alloys //Acta Materialia. 2010. V. 58 (1). P. 248–260.
22. Conserva M., DI Russo E., Caloni O. Comparison of the Influence of Chromium Zirconium on the Quench Sensitivity of Al–Zn–Mg–Cu Alloys //Metallurgical Transactions. 1971. V. 2. 1227 p.
23. Способ изготовления изделий из алюминиевых деформируемых сплавов: пат. 2284367. Рос. Федерация; опубл. 27.01.05.

УДК 621.791.3

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-2-2

*Д.В. Огородов¹, Д.А. Попов¹, А.В. Трапезников¹***СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ Al–Zr (обзор)**

Приведен обзор основных способов получения алюминиево-циркониевых лигатур, отмечены их преимущества и недостатки. Представлены оборудование и материалы, которые применяются при производстве циркониевых лигатур. Показано влияние характеристик оборудования и выбора сырья на процесс получения лигатур. Сделаны выводы о наиболее перспективных методах получения Al–Zr лигатур.

Ключевые слова: алюминий, цирконий, лигатура.

The article provides an overview of the main methods of obtaining aluminum-zirconium alloys are marked with their advantages and disadvantages. The equipment and brand materials, which are used in the manufacture of zirconium master alloys, shows the influence of the characteristics of the equipment and the selection of raw materials to the process of obtaining ligatures. The conclusions of the most promising methods of obtaining Al–Zr master alloys.

Keywords: aluminum, zirconium, master alloy.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Перспективы применения деталей из литейных алюминиевых сплавов заключаются в использовании современных материалов и технологий получения фасонных отливок [1–5].

Производство литейных алюминиевых сплавов и изделий из них с высокими эксплуатационными характеристиками в значительной степени определяется видом используемых лигатур. Особое значение это имеет в авиастроении, где предъявляются высокие требования к надежности узлов и деталей.

Задача измельчения зерен в слитке решается путем модифицирования сплава. Наиболее сильными модификаторами для алюминия и его сплавов являются бор и титан, эффект от введения которых наблюдается уже при их низких концентрациях в расплаве (порядка десятых долей процента). К сильным модификаторам в последние годы относят цирконий, что стало возможным благодаря разработке эффективных технологий извлечения циркония в процессе крупнотоннажных производств, а также из отходов и промышленных продуктов цветной металлургии с получением различных его соединений.

Высокая стоимость циркониевой продукции определяется сложным составом переработанного сырья, содержащего сотые и даже тысячные доли процента этого элемента, а также малыми объемами производства циркониевых соединений и в определенной мере – коммерческой конъюнктурой.

Благоприятный комплекс физико-химических свойств делает цирконий перспективным легирующим компонентом сплавов цветных металлов. Так, добавление 0,02–0,05% (по массе) циркония увеличивает предел прочности алюминия более чем в 3 раза и обеспечивает высокую стабильность свойств при нагреве до 300°C [6].

Цирконий вводят в сплав с помощью лигатур, которые получают двумя основными способами: сплавлением чистых компонентов и восстановлением легирующего металла из его соединений.

Прямое сплавление компонентов. Способ прямого сплавления алюминия и чистого циркония в индукционных печах применяют крайне редко. В жидкий алюминий вводят порошок циркония вместе с гранулированной алюминиевой крупкой в виде спрессованных брикетов [7]. Спрессованные брикеты готовят следующим образом: предварительно просушенный при температуре 120–150°C порошок циркония увлажняют спиртом (в количестве 300–350 г/см³) и смешивают с алюминиевой крупкой, очищенной от частиц железа, в соотношении 70 Zr:30 Al. Далее смесь прессуют в брикеты массой 250–500 г, которые затем вводят в перегретый до температуры 1200–1300°C алюминий отдельными кусками массой 50–100 г. Расплав тщательно перемешивают до полного растворения каждой порции брикета. После полного растворения циркония при температуре 950–1000°C лигатуру рафинируют солью $MnCl_2$ и разливают в изложницы. Рекомендуются производить повторный переплав и рафинирование лигатуры.

Для получения чистой по примесям (железа и кремния <0,2%) алюминиево-циркониевой лигатуры применяют иодидный цирконий, который растворяют в расплаве алюминия при температуре 1100–1200°C с одновременным его перемешиванием деревянными или вновь изготовленными и покрашенными огнеупорной краской стальными гребками [7].

Алюминотермическое восстановление из оксидов и солей циркония. Сплавы алюминия с цирконием получают алюминотермическим методом (с использованием оксида циркония, циркона или циркита). Для увеличения теплоты реакции в расплав алюминия добавляют хлорат натрия или перекись бария. Предварительное сплавление указанных соединений с фторидом натрия показало хорошие результаты. В работе [8] сплавы циркония с алюминием получали путем введения циркония в расплав в виде лигатур, предварительно полученных алюминотермическим методом, с содержанием циркония до 50–70% (по массе).

Многие исследователи предлагают технологию, в которой цирконий вводят в алюминий из расплава солей, аналогично известному способу введения его в магний. Так, в работе [9] показано, что введение циркония в алюминиевые сплавы путем его восстановления из фторцирконата калия, как и в случае введения в магниевые сплавы, требует высокой температуры, что вызывает большой угар циркония и алюминия. Предложено вводить цирконий из расплава солей состава $66K_2ZrF_6 + 26LiCl_2 + 8CaF_2$ при температуре 750–760°C, при этом в сплав переходит 85–95% циркония, содержащегося в шихте.

Для приготовления лигатуры первичный алюминий нагревают до температуры 1000–1200°C и вводят фторцирконат калия в два приема. Соль насыпают (присаживают) на поверхность расплава алюминия порциями не более 20 кг и тщательно перемешивают. Перед второй присадкой соли расплав подогревается до температуры 1000°C. При введении фторцирконата калия в расплав алюминия происходит реакция его восстановления, в результате которой образуются калиевый криолит ($3KF-AlF_3$) и интерметаллидное соединение – алюминид циркония. Калиевый криолит растворяет оксидные соединения алюминия и препятствует улетучиванию ZrF_4 , что способствует повышению процентного содержания циркония в расплаве [10].

В результате исследований [11–13] установлено, что в интервале температур 700–760°C усвояемость расплавом циркония из фторидной соли не зависит от температуры, а определяется способом введения и интенсивностью перемешивания расплава.

При введении в расплав алюминия чистого K_2ZrF_6 лигатуру, содержащую циркония >2,5% (по массе), в газовой печи получить трудно. Для изготовления лигатуры с содержанием циркония 4–5% (по массе) необходимо перед введением в расплав алю-

миния соли добавить 5–7% (по массе) Mg [14]. В этом случае на поверхности расплава при температуре до 1100°C образуется флюсовая пленка состава $KF \cdot MgF_2$, которая препятствует испарению соли и фторида циркония. По результатам исследований, выполненных специалистами ВИАМ под руководством И.Ф. Колобнева, показано, что усвояемость расплавом алюминия титана и циркония при температурах 690–760°C из фторидных солей K_2TiF_6 и K_2ZrF_6 не зависит от температуры. На рис. 1 приведена аналогичная зависимость для сплавов системы Al–Ti и Al–Zr. Видно, что усвояемость титана и циркония в расплаве в интервале концентраций 0–4% (по массе) слабо зависит от количества соли и практически соответствует теоретическим значениям. Вводить цирконий из смеси солей нерационально. Предлагается вводить циркониевый концентрат (86% ZrO_2) под слой криолита в жидкий алюминий при температуре 1000–1100°C (количество криолита: 6–8% от массы шихты, концентрата: 20–24% от массы алюминия, который вводят небольшими порциями). После введения каждой порции расплав тщательно перемешивают, затем разливают в изложницы при температуре 750–800°C. Продолжительность предлагаемого процесса составляет 2–4 ч [15].

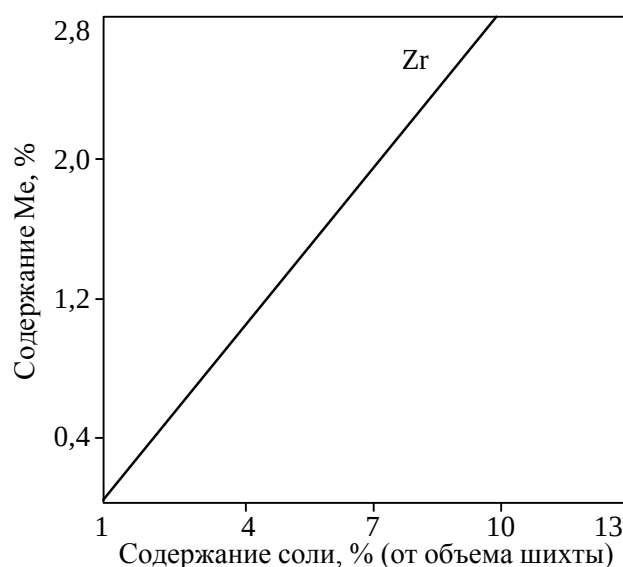


Рис. 1. Зависимость усвоения циркония в алюминии от количества вводимых солей K_2ZrF_6

В работе [14] показано, что помимо указанного выше расплава солей, можно брать на 100 мас. ч. алюминия 20 мас. ч. соли K_2ZrF_6 и 20 мас. ч. криолита. Солевою смесь замешивают порциями по 1,5–2 кг. После введения последней порции солевой смеси расплав перегревают до температуры 1100°C и разливают в чушки.

Алюминиево-циркониевая лигатура может быть получена алюминотермическим восстановлением циркония из его галогенидов, находящихся в смеси с хлоридами щелочных металлов, обычно смесь содержит 35–50% $ZrCl_4$ и 65–50% KCl и NaCl. Лигатура может быть получена добавкой к жидкому алюминию безводных солей, например, карбонатов, не содержащих щелочных металлов [16].

Приведенные ниже данные экспериментов свидетельствуют о целесообразности введения фторцирконата калия при низкой температуре.

Соль вводили в алюминий при температуре 750–760°C, разливку лигатуры проводили при той же температуре. При расчете на 2,0% (по массе) Zr в лабораторной плавке получено 1,95% (по массе) Zr, в промышленной печи 1,91% (по массе) Zr; при расчете на 4% (по массе) Zr получено соответственно 1,96 и 3,98% (по массе) Zr. При введении в сплав системы Al–3Mg циркония из фторцирконата калия из расчета получения лигатуры с 2% (по массе) Zr при температуре 750°C продукты реакции опусти-

лись на дно тигля и образовали твердую массу. В сплаве цирконий не обнаружен, содержание магния не превышает 0,1% (по массе) [17].

После введения соли расплав перемешивали: в лабораторных условиях – в тигле титановым прутком, а в промышленных условиях – в печи ИАТ-1 на средней мощности. Жидкий сплав разливали в изложницы: в лабораторных условиях получен слиток диаметром 95 мм, в промышленных условиях (ИАТ-1) – крупные чушки массой 200–300 кг. В процессе приготовления сплава газообразных составляющих не обнаружено. Зависимость содержания циркония в сплаве от продолжительности плавки показана на рис. 2 [12, 13, 15]. Снижение содержания циркония в сплаве можно объяснить осаждением интерметаллидов на поверхности футеровки печи. Подтверждением этого может служить факт осаждения неметаллических примесей на поверхность футеровки печи ИАТ-2,5. На стенках тигля по высоте можно выделить три зоны: в *верхней* и *нижней* – движение расплава происходит параллельно стенкам, но в различных направлениях; в *средней* – эти два встречных потока образуют область «застойного» течения [18]. В пристеночном диффузионном подслое перенос компонентов расплава осуществляется за счет диффузии, вследствие этого к стенкам прилипают мелкие частицы.

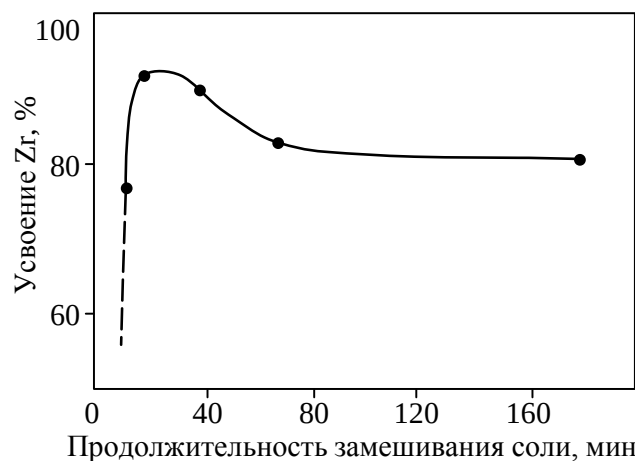


Рис. 2. Зависимость содержания циркония в расплаве алюминия от продолжительности замешивания соли

Лигатура с содержанием 40% (по массе) циркония, приготовленная из смеси порошков алюминия, диоксида циркония, медной окалины, марганцевой руды, бертолетовой соли и флюса называется концентратом марки ЦАГД. Медь и марганец добавляются в шихту для лучшего разделения шлаковой и металлической составляющей при алюминотермической плавке. Концентрат ЦАГД после выплавки имеет форму круглой лепешки с металлическим блеском (рис. 3). Средний химический состав некоторых партий концентрата приведен в табл. 1.



Рис. 3. Интерметаллиды $ZrAl_3$ в виде пластинок в концентрате ЦАГД (натуральная величина, фрагмент)

Таблица 1

Средний химический состав некоторых партий концентрата

Содержание элементов, % (по массе)				
Zr	Si	Fe	Mn	Cu
46,4–42,8	0,59–0,94	0,29–1,0	1,6–2,36	2,6–3,6

Концентрат ЦАГД использовали для приготовления лигатуры, содержащей 2–4% (по массе) Zr. Химический анализ плавок представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав плавок

Печь	Условный номер плавки	Расчетное содержание циркония, % (по массе)	Содержание элементов, % (по массе)				
			Zr	Si	Fe	Mn	Cu
Газовая	1	2,0	2,16	0,096	0,095	0,040	0,2
	2	–	2,04	0,091	0,086	0,039	0,18
	3	–	1,96	0,091	0,09	0,04	0,18
	4	2,5	2,57	0,14	0,33	0,01	0,52
	5	–	2,64	0,12	0,50	0,01	0,24
	6	–	3,17	0,12	0,29	0,01	0,21
Высокочастотная	1	1,5	1,73	0,11	0,18	0,049	0,20
	2	–	1,32	0,11	0,14	0,035	0,15
	3	–	1,29	0,10	0,14	0,035	0,12
	4	1,0	1,06	1,06	0,22	0,05	0,12
	5	–	1,12	1,12	0,22	0,05	0,12
ИАТ-1	1	1,5	1,50	1,50	0,11	0,049	0,04
	2	–	1,59	1,59	0,10	0,049	0,04
	3	1,0	1,06	1,06	0,10	0,045	0,05
	4	–	1,06	1,06	0,11	0,038	0,05

По данным табл. 2 видно, что концентрат ЦАГД одинаково хорошо растворяется во всех типах плавильных печей. На рис. 4 показана зависимость усвоения циркония из концентрата от продолжительности выдержки в лабораторной печи: цирконий усваивается практически на 100% уже через 15–20 мин, а также приведены кривые усвоения циркония из концентрата, содержащего медь и марганец.

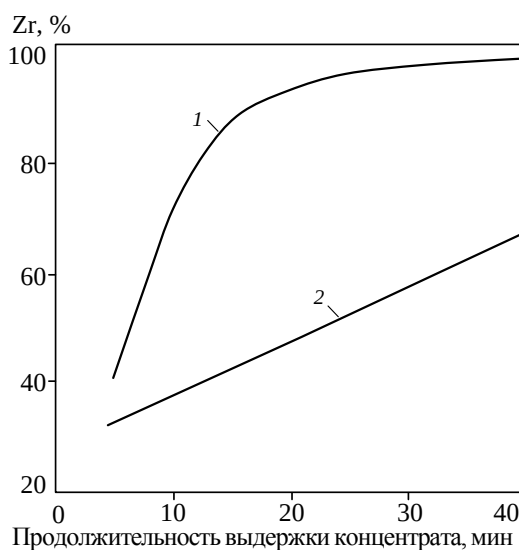


Рис. 4. Зависимость усвоения циркония от продолжительности выдержки концентрата: 1 – Al-40 Zr; 2 – Al-39,2 Zr-9 Cu; 3 – Al-36,9 Zr-10 Mn

Медь и марганец растворяются в интерметаллидных соединениях $ZrAl_3$, вследствие чего резко увеличивается продолжительность растворения концентрата в расплаве. Кинетика усвоения циркония из концентрата ЦАГД на различных типах плавильных печей представлена на рис. 5. Видно, что растворение концентрата происходит значительно быстрее в высокочастотной и индукционной печах по сравнению с газовой печью.

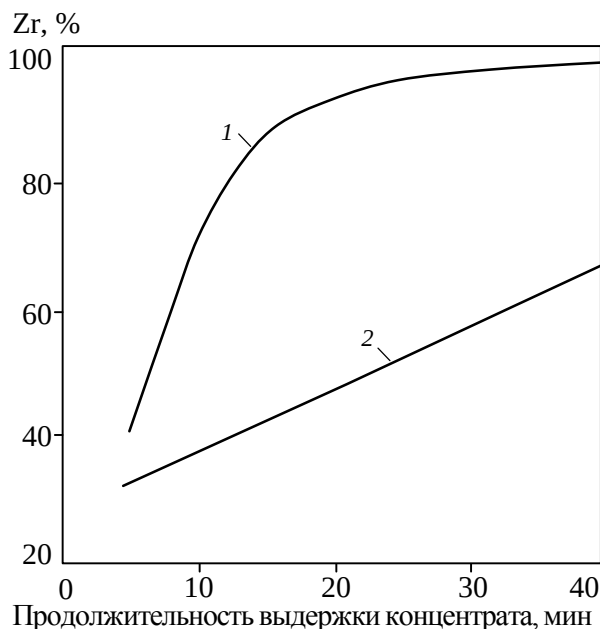


Рис. 5. Зависимость усвоения циркония из концентрата ЦАГД: 1 – в ИАТ-1; 2 – в газовой печи

Совместно добавки бора и циркония в алюминиевые сплавы вводят в виде шлак-лигатуры. Ее получают следующим образом [19]: в первом тигле при температуре $500 \pm 40^\circ\text{C}$ расплавляют борную кислоту (H_3BO_3) и фторцирконат калия (K_2ZrF_6) в соотношении 1:1, а во втором при температуре $700 \pm 20^\circ\text{C}$ – алюминий или силумин, масса которого равна массе шихты солевой части первого тигля. Расплав металла при температуре 700°C переливают в расплавленную соль, непрерывно перемешивая, через 20–40 с после этого начинается металлотермическая реакция восстановления борсодержащего соединения алюминием в присутствии фторцирконата калия. Образовавшуюся при этом шлак-лигатуру черного цвета раскладывают по противням, а оставшийся алюминий – разливают в изложницы. Процесс особенно эффективен при сплавлении с алюминием или силумином 20–30% H_3BO_3 и 20–30% K_2ZrF_6 . В шлак-лигатуре содержится приблизительно 3,4% (по массе) В и 6,8% (по массе) Zr.

Восстановление в электролизере. При восстановлении в электролизере цирконий вводят в ванну или в виде губки, или в виде технического диоксида циркония (с содержанием 74,8% Zr, в количестве 1–3 кг) через каждые 6 ч в «окно», пробиваемое в корке электролита [20]. Накопление циркония в гарнисаже и переход его в футеровку значительно выше, чем в случае производства лигатур Al–В и Al–Ti. В связи с этим при производстве богатой цирконием лигатуры практически через 15–20 сут прекращают введение цирконийсодержащего вещества и в течение 3–5 сут работают с «осадком» [21]. При этом резкого снижения концентрации циркония в расплаве алюминия не наблюдается. Такой режим работы позволяет увеличить извлечение циркония в расплав алюминия, не допустить образования большого количества осадка в ванне и изготовить лигатуру с требуемым содержанием циркония (рис. 6).

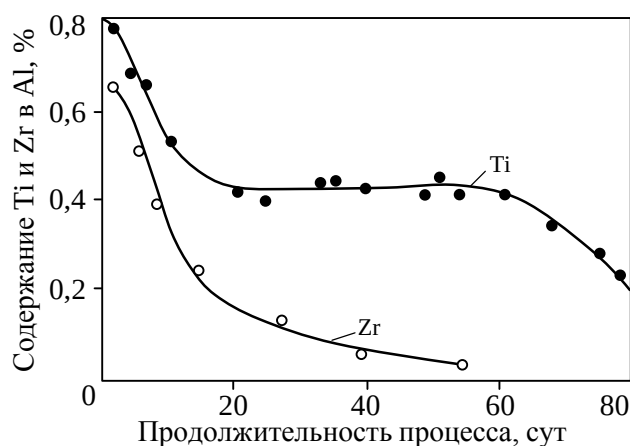


Рис. 6. Изменение концентрации Zr и Ti в алюминии после прекращения ввода цирконий- и титансодержащего вещества

Электролизная ванна устойчиво работает при производстве лигатуры с содержанием Zr при следующих технологических параметрах: сила тока 64400–64700 А; рабочее напряжение 4,5–4,7 В; криолитовое отношение 2,80–2,93; температура электролита 961–974°C.

Извлечение циркония в расплав алюминия составляет 86%, а содержание в лигатуре железа и кремния 0,07–0,12% (по массе) каждого.

Выводы

С учетом вышеизложенного можно сделать вывод, что способ приготовления алюминиево-циркониевой лигатуры из оксида циркония еще недостаточно изучен, но, как показали предварительные опыты, в сочетании с хлоридами и фторидами щелочных металлов можно добиться низкой температуры процесса и получения лигатуры с мелкозернистой структурой интерметаллидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники /В кн. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 20–26.
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.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
4. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
5. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–222.
6. Миронов В.М., Бышкварко Г.С., Китари Г.Г. Производство лигатур для алюминиевых и магниевых сплавов. Тула: Главная редакция цветной металлургии. 1963. 84 с.
7. Способ приготовления лигатуры алюминий–тугоплавкий металл: пат. 2232827 Рос. Федерация; опубл. 03.02.2003.

8. Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Дроздова Т.Н. и др. Исследование влияния параметров литья на структуру сплава системы Al–Zr //Литейное производство. 2011. №11. С. 16–18.
9. Лигатура: пат. 2026935 Рос. Федерация; опубл. 06.04.1995.
10. Григорьев В.М. Исследование цирконийсодержащих сплавов алюминия //Цветная металлургия. 2011. №3. С. 30–39.
11. Яценко С.П., Скачков В.М., Варченя П.А. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей //Расплавы. 2010. №2. С. 89–94.
12. Москвитин В.И., Попов Д.А., Махов С.В. Термодинамические основы алюминотермического восстановления циркония из ZrO_2 в хлоридно-фторидных расплавах //Цветные металлы. 2012. №4. С. 43–46.
13. Москвитин В.И., Махов С.В., Попов Д.А. Основы кинетики и технологии алюминотермического получения Al–Zr лигатуры из ZrO_2 в хлоридно-фторидных солевых расплавах //Цветные металлы. 2014. №11. С. 20–25.
14. Альтман М.Б. Металлургия литейных алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1977. 240 с.
15. Денисов В.М., Пинигин В.В., Антонова Л.Т. и др. Алюминий и его сплавы в жидком состоянии. Екатеринбург: УрОРАН. 2005. 266 с.
16. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Ардашев М.А. Цементационное получение «Мастер-сплава» из фторидно-хлоридных расплавов //Расплавы. 2006. №5. С. 29–36.
17. Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А. Фазообразование при алюминотермическом восстановлении ZrO_2 //Неорганические материалы. 2012. №8. С. 927.
18. Белов Н.А., Алабин А.Н. Перспективные сплавы с добавками циркония и скандия //Цветные металлы. 2007. №2. С. 24–26.
19. Способ получения циркониевой лигатуры: пат. 2201991 Рос. Федерация; опубл. 10.04 2003.
20. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Алюминотермия. М.: Металлургия. 1978. 424 с.
21. Напалков В.И., Махов С.В., Попов Д.А. Производство лигатур для алюминиевых сплавов //МиТОМ. 2011. №10. С. 26–30.

И.Е. Кармышев¹, Е.И. Краснов²

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА МЕТОДОМ МИКРОПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Представлены результаты исследования технологических особенностей формирования композиционного материала на основе алюминия, армированного дискретными волокнами бора. Поскольку бор обладает аномально большим сечением поглощения тепловых нейтронов, то покрытие из композиционного материала с добавлением бора может использоваться в качестве защиты от тепловых нейтронов гамма-детекторов внешней поверхности скважинных геофизических приборов. С развитием новых технологий размеры оборудования уменьшаются, а количество приборов увеличивается, и свободного пространства, в которое устанавливается защита, становится меньше. Использование данного материала позволит получать защитное покрытие толщиной 1,5 мм, а ослабление потока тепловых нейтронов у такого покрытия намного выше, чем у используемых сейчас материалов толщиной 5 мм. Приведены исследования по термоциклированию образцов композиционного материала с различной объемной долей армирующего наполнителя – от 30 до 50% (объемн.).

Ключевые слова: композиционный материал, алюминий, бор.

The paper presents the results of a study of the technological characteristics of the formation of a composite material based on aluminum, reinforced with discrete boron fibers. Since boron has anomalously large neutron- absorption cross- section, the coating of a composite material with the addition of boron can be used as protection against thermal neutrons of gamma detectors of the outer surface of downhole geophysical devices. With the development of new technologies equipment decreases in size, the number of devices increases and free space in which protection system is placed becomes less. The use of this material allows manufacturing protective coating with a thickness of 1,5 mm and it provides much higher attenuation of the thermal neutron flux than currently used materials with a layer thickness of 5 mm. The results of test for thermocycling of composite material samples with different volume fraction of reinforcing agent (from 30 to 50 vol. %) are shown.

Keywords: composite material, aluminum, boron.

¹Научно-производственный центр «Научно-исследовательский институт Микроприборов», закрытое акционерное общество [Closed joint stock company Research and Production Center «Research Institute of Microdevices»] E-mail: info@nii-mp.ru

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие науки и техники в последние годы неразрывно связано с внедрением композиционных материалов (КМ). Наиболее широко КМ используются в несущих конструкциях различного назначения. Стремительный прогресс данного класса материалов связан прежде всего с высоким уровнем эксплуатационных характеристик КМ, что обеспечивает создание изделий с технико-экономическими показателями, как правило, превосходящими соответствующие показатели изделий из традиционных кон-

струкционных материалов [1–4]. Композиционные материалы позволяют совершенствовать уже освоенные промышленностью изделия путем замены в них традиционных материалов и осваивать новые изделия, которые в принципе могут быть созданы только при использовании КМ, причем наибольший эффект от применения КМ достигается в высоконагруженных конструкциях, к которым предъявляются жесткие требования по снижению их массы (например, в аэрокосмической промышленности) [4–7]. Композиционные материалы все больше внедряются в промышленность в качестве не только конструкционных, но и функциональных материалов [8].

Композиционный материал на основе алюминиевого сплава, армированный дискретными волокнами бора, которые обладают аномально большим сечением поглощения (σ_a) тепловых нейтронов, может использоваться в качестве защиты от тепловых нейтронов гамма-детекторов внешней поверхности скважинных геофизических приборов [9–12].

Гамма-детектор или нейтронный гамма-каротаж (НГК) имеет несколько модификаций, которые отличаются применяемыми источниками нейтронов – радионуклидный источник, постоянно излучающий нейтроны, или импульсный нейтронный генератор, нейтронный выход которого меняется по заданной программе. Геофизиками разработано и применяется большое количество аппаратуры НГК различной конструкции и назначения. Надежная защита детекторов в этой аппаратуре от тепловых нейтронов является всегда желательным, а во многих случаях необходимым элементом конструкции. Вместе с тем в настоящее время отсутствует удовлетворительная конструкция и технология изготовления такой защиты, в которой учитываются тяжелые условия эксплуатации геофизической аппаратуры – особенно в глубоких (до четырех-пяти километров) нефтегазовых скважинах, где температура достигает 200°C [12, 13].

При выборе материалов защиты определяющими факторами являются защитные и механические свойства материалов, их стоимость, масса и объем. Для замедления быстрых нейтронов до тепловых применяют вещества с малым атомным номером. Наиболее эффективными материалами являются водородсодержащие вещества: вода, тяжелая вода, бетон, парафин, полиэтилен, различные пластмассы. После того как быстрые нейтроны замедлились, они могут быть поглощены. Для этой цели применяют материалы с большим сечением поглощения (σ_a), такие как бор и материалы с добавками бора: борные стали, бораль, борный графит, карбид бора, борированная вода и бетон.

Поглощение нейтронов может сопровождаться захватным гамма-излучением, поэтому при выборе материала для поглощения тепловых нейтронов надо отдавать предпочтение таким, которые дают наименьшее захватное излучение. Защиту от тепловых нейтронов изготавливают обычно из материала, содержащего бор или его соединения. При изучении свойств бора не могло быть не замечено его аномально большое сечение поглощения (σ_a) тепловых нейтронов. У большинства элементов σ_a имеет значение от 0,1 до 10 барн ($1 \text{ б} = 10^{-24} \text{ см}^2$). У бора это значение составляет 756 б, что в сотни раз превосходит величины сечений поглощения тепловых нейтронов другими элементами, входящими в конструкционные материалы, применяемые в конструкции скважинных приборов. Поэтому защита от тепловых нейтронов из борсодержащего материала позволяет обеспечить необходимое ослабление потока тепловых нейтронов на гамма-детектор при небольшой толщине самой защиты, что важно ввиду дефицита места в скважинной аппаратуре [13].

Материалы и методы

В данной работе для исследования технологических особенностей формирования КМ в качестве исходных компонентов использовали порошок алюминия марки АСД-1 с размером частиц <50 мкм и дискретные волокна бора размером 0,125–0,08 мкм. Дискретные волокна бора получали путем измельчения непрерывной нити в шаровой мельнице.

Для получения смеси порошка алюминия и дискретных волокон бора исходные компоненты загружали в турбулентный смеситель в соотношении 50/50, 60/40 и 70/30% (по массе) алюминия к бору соответственно. Для получения однородной вязкой массы в смесь порошка и дискретных волокон добавляли связующее. Полученную массу наносили ровным слоем на предварительно подготовленную стальную подложку, на которую наносили слой алюминия толщиной 0,5 мм методом холодного газодинамического напыления. Полученную заготовку после сушки подвергали горячему прессованию.

С точки зрения технологических параметров граничными условиями получения данного КМ являются давление прессования, равное 40 МПа, и продолжительность изостатической выдержки, равная 15 мин. Для проведения исследований были изготовлены образцы с объемным содержанием армирующего наполнителя 30, 40 и 50% (объемн.) по различным технологическим параметрам: давление прессования – от 40 до 60 МПа; продолжительность выдержки под давлением – от 15 до 45 мин.

Результаты

Для исследования технологических особенностей формирования КМ на основе алюминиевого сплава методом микропластической деформации были изготовлены образцы и проведены исследования влияния термоциклирования на прочность покрытия. Для правильного проведения анализа потери массы материала после испытаний, рассчитывали массу материала без подложки и относительное изменение массы материала. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты влияния термоциклирования на прочность покрытия

Условный номер образца	Масса материала, г		
	в исходном состоянии	после термоциклирования, цикл	
		25	50
1	32,72	32,15	31,91
2	29,8	29,39	29,29
3	32,01	31,44	31,27

На рис. 1 представлен график изменения массы материала покрытия в зависимости от количества выполненных циклов «нагрев–охлаждение». Видно, что образец 2 оказался наиболее стойким к разрушающему действию изменения температур. Образец 3 имеет большее значение изменения массы, но в ходе испытаний образец получил скол по краю из-за фронтального удара. Образец 1 имеет наибольшее изменение массы, что связано с наибольшей поверхностной пористостью относительно других образцов.

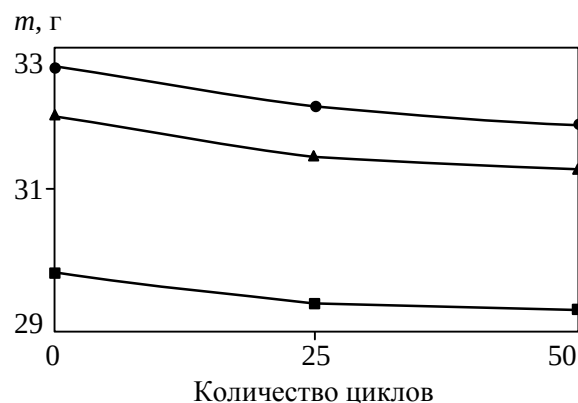


Рис. 1. Изменение массы (m) материала покрытия при испытании образцов 1 (●), 2 (■) и 3 (▲) в зависимости от количества выполненных циклов «нагрев–охлаждение»

Анализ диаграммы (рис.2, *а*) и результатов исследований потери массы образцов в зависимости от давления прессования (табл. 2) показал, что независимо от объемной доли наполнителя давление прессования влияет на прочность материала, однако с увеличением процентного содержания дискретных волокон бора влияние давления уменьшается. Возможно это связано с тем, что в материале с большим содержанием армирующего наполнителя процессы течения матричного материала происходят легче.

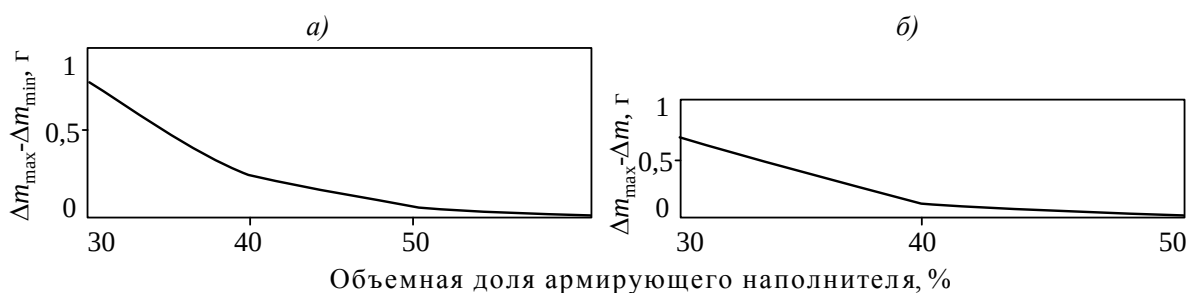


Рис. 2. Изменение потери массы образцов с различным объемным содержанием армирующего наполнителя при влиянии давления (*а*) и продолжительности прессования (*б*)

Таблица 2

Результаты исследования потери массы образцов с различным содержанием армирующего наполнителя в зависимости от давления прессования

Содержание бора, %	Потери массы, г, при давлении прессования, МПа			$\Delta m_{\max} - \Delta m_{\min}$, г
	40	50	60	
30	2,5	1,7	2,4	0,8
40	2,5	2,3	2,2	0,3
50	2,76	—	2,66	0,1

Таблица 3

Результаты исследования потери массы образцов с различным содержанием армирующего наполнителя в зависимости от времени выдержки

Содержание бора, %	Потери массы, г, при продолжительности прессования, мин			$\Delta m_{\max} - \Delta m_{\min}$, г
	15	30	45	
30	1,7	1,17	1,05	0,65
40	2,3	2,17	2,16	0,14
50	0	2,3	2,24	0,06

Анализируя диаграмму, представленную на рис. 2, б, а также результаты исследования изменения массы образцов в зависимости от продолжительности прессования (табл. 3), сделано заключение о том, что с увеличением процентного содержания армирующего наполнителя влияние продолжительности выдержки под давлением уменьшается. Это можно объяснить тем, что с увеличением содержания дискретных волокон бора процесс разрушения оксидной пленки порошка алюминия имеет больший масштаб и соответственно скорость.

Обсуждение и заключения

Граничными условиями получения композиционного материала на основе алюминия, армированного дискретными волокнами бора, являются давление прессования, равное 40 МПа, и продолжительность изостатической выдержки, равная 15 мин. Увеличение давления и продолжительности изостатической выдержки способствует увеличению стойкости КМ при термоциклировании. На основании проведенных исследований сделано заключение о том, что наиболее оптимальными технологическими параметрами получения КМ на основе алюминия, армированного дискретными волокнами бора, являются: давление прессования, равное 60 МПа, и продолжительность выдержки под давлением 45 мин.

При увеличении давления прессования >60 МПа возникают трудности получения материала в качестве покрытия на подложках, имеющих не плоское сечение, а увеличение продолжительности выдержки под давлением >45 мин малоэффективно.

Материал с объемным содержанием коротких волокон 50% (по массе) является эффективной защитой от нейтронного излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алюминиевые сплавы /В кн. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди; Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 143–156.
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.
3. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
4. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
5. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
6. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
7. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 01 (viam-works.ru).
8. Шмотин Ю.Н., Старков Р.Ю., Данилов Д.В., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО „Сатурн”» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 6–8.
9. Курганова Ю.А. Перспективы развития металломатричных композиционных материалов промышленного назначения //Сервис в России и за рубежом. 2012. Т. 30. №3. С. 235–240.
10. Курганова Ю.А., Чернышева Т.А., Кобелева Л.И., Курганов С.В. Эксплуатационные характеристики алюмоматричных дисперсноупрочненных композиционных материалов и перспективы их использования на современном рынке конструкционных материалов //Металлы. 2011. №4. С. 71.
11. Chawla N., Chawla K.K. Metal Matrix Composites /In: Springer Science+Business Media. Inc. 2006. 401 p.
12. Филиппов Е.М., Полак Л.С. Прикладная ядерная геофизика. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 579 с.
13. Алиев А.Н., Дрынкин В.И., Лейкунская Д.И., Касаткин В.А. Ядерно-физические константы для нейтронного активационного анализа: Справочник. М.: Атомиздат. 1969. 326 с.

А.С. Чайникова¹, М.Л. Ваганова¹, Н.Е. Щеголева¹, Ю.Е. Лебедева¹

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ РАДИОПРОЗРАЧНЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ (обзор)

Проведен анализ современного состояния технологических решений в области радиопрозрачных стеклокерамических материалов на основе алюмосиликатных систем. Рассмотрено развитие методов получения стеклокерамики от классической стекольной технологии к керамической. Показано, что осуществление направленной контролируемой кристаллизации стекла позволяет получать материалы с уникальным сочетанием физико-механических, теплофизических и функциональных свойств. Приведены примеры применения золь-гель технологии для получения алюмосиликатной керамики. Обсуждены преимущества и недостатки различных технологических подходов, применяемых при создании радиопрозрачных ситаллов. Рассмотрены технологические проблемы создания конструкций сложной формы из радиопрозрачной стеклокерамики.

Ключевые слова: радиопрозрачные ситаллы, стеклокристаллические материалы, алюмосиликатные системы, катализаторы кристаллизации, стекольная технология, керамическая технология, золь-гель технология.

An analysis of state-of-art technology solutions in the area of radiotransparent glass-ceramic materials based on aluminosilicate systems was made. The development of glass-ceramic materials fabrication methods was overviewed from glass to ceramic technology. It was shown that direct controlled crystallisation performance provides fabrication of materials with unique combination of physical-mechanical, thermophysical and functional properties. The examples of sol-gel fabrication of aluminosilicate ceramics were given. Advantages and disadvantages of different technological methods used for radiotransparent pyrocerams fabrication were discussed. Technological problems of creating complex constructions made of radiotransparent pyrocerams were overviewed.

Keywords: radiotransparent pyrocerams, glass-ceramic materials, aluminosilicate materials, aluminosilicate systems, cristallisation catalysts, glass technology, ceramic technology, sol-gel technology.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие новых поколений перспективной авиационно-космической техники и электроники требует разработки и внедрения широкого класса материалов, обладающих повышенными показателями физико-химических, механических, термических и электрических характеристик [1].

Чрезвычайно остро эта проблема стоит при конструировании новых изделий, узлов и элементов деталей для авиации и космоса, где применяемые материалы работают в условиях экстремально высоких термомеханических нагрузок, должны иметь минимально возможную плотность и стабильные функциональные характеристики, быть технологичными и экономически эффективными [2–4].

Тактико-технические характеристики современных аэрокосмических систем различного назначения и соответственно эффективность их использования во многом определяются техническими характеристиками радиотехнических систем, размещенных на борту. Для их защиты от внешних воздействий используются радиопрозрачные материалы, к которым предъявляется комплекс требований: высокие радиотехнические характеристики и термостойкость, низкие значения теплопроводности, теплоемкости, высокая прочность во всем температурном диапазоне, высокая ударная вязкость, низкая плотность – как фактор снижения массы. В качестве наиболее перспективных материалов, удовлетворяющих всем вышеуказанным требованиям, рассматриваются высокотемпературные стеклокристаллические материалы (стеклокерамика, ситаллы, glass-ceramics, vitrocerams, pyroceramics, vitroceramiques, sittals) [5].

Стеклокерамика представляет собой материал, полученный путем направленной кристаллизации стекла, как правило, инициируемой посредством термообработки и введения в его исходный состав нуклирующих добавок (катализаторов кристаллизации). Стеклокристаллические материалы характеризуются содержанием кристаллической фазы в количестве 0,5–99,5% (в большинстве случаев 30–70%) и остаточной стеклофазы.

Неконтролируемая кристаллизация стекла в традиционной технологии изделий на его основе является нежелательным процессом, который может привести к снижению их эксплуатационных характеристик. Однако осуществление направленной контролируемой кристаллизации стекла позволяет получать материалы с уникальным сочетанием физико-механических, теплофизических и функциональных свойств [6].

На основе стеклокерамики могут быть получены изделия сложной формы различных размеров, пористость которых близка к нулю. Размер кристаллов в структуре ситаллов может изменяться – от нанометров до микрометров, что позволяет в широких пределах варьировать их характеристики. Анализ патентных и научно-технических литературных данных позволяет проследить за развитием разработок в области составов и технологий получения высокотемпературных стеклокерамических материалов, в том числе радиопрозрачных.

Впервые ситаллы были получены в 1953 г. американским исследователем S.D. Stookey из компании Corning Glass Works [7]. С этого момента разработка и исследование стеклокристаллических материалов приобрела большую актуальность. Стеклокерамика выпускается предприятиями в качестве коммерческих продуктов таких марок, как: Robax[®], Ceran[®], Zerodur[®] (фирма Schott, Германия); TS-10, Cleaceram[®] (фирма Ohara, Япония); Piroswiss[®], Contraflam[®], Keralite[®] (фирма St. Gobain, Франция); Macor[®], Dicot[®], Pyroceram[®] (компания Corning, США); Neoceram[®], Firelite[®], (компания Nippon Electric Glass, Япония), Transarm[®] (фирма Alstom, Франция), Kerablack[®] (фирма Eurokera, Франция); Vitronit[®] (фирма Vitron, Германия), ОТМ-350 (ОНПП «Технология», Россия) и др. Среди разработчиков и производителей стеклокерамики лидируют такие фирмы, предприятия и институты, как Corning (США), Schott (Германия), St. Gobain (Франция), Nippon Electric Glass (Япония), Ohara (Япония), Ivoclar (Германия), Vitron (Германия), Fuji Photo (Япония), Pittsburg Plate Glass (США), NGK Insulators (Япония), Sklo Union (Греция), CBP Engineering (Великобритания), International Ceramics (Великобритания), Alstom (Франция), Eurokera (Франция), ОНПП «Технология» (Россия), ООО «ФАЗАР» (Россия), РХТУ им. Д.И. Менделеева (Россия) и др.

По области применения существующую стеклокерамику можно условно разделить на следующие типы: высокотемпературная, механически обрабатываемая, конструкционная, высокопрочная, стеклокерамика для зубного протезирования, биоактивная, стеклокерамика с электропроводящими или диэлектрическими свойствами, прозрачная и с оптическими свойствами, огнестойкая, стеклокерамика для бронезащиты.

Однако все эти типы могут перекрываться, поскольку на основе одной и той же системы оксидов могут быть получены стеклокристаллические материалы с различными комбинациями свойств.

Технические характеристики радиопрозрачных стеклокристаллических материалов

Несмотря на многообразие разработанных керамических композиционных материалов, ограниченное число материалов может быть использовано для создания антенных обтекателей [8].

Радиопрозрачные стеклокерамические материалы, применяемые в авиационной технике, наиболее часто используются для изготовления обтекателей ракет, относятся к высокотемпературным и характеризуются низким значением ТКЛР, высокими рабочими температурами, а также обладают такой комбинацией свойств, которая позволит эксплуатировать изделие на их основе в критических условиях, т. е. гомогенностью, низкой диэлектрической проницаемостью (ϵ), низким тангенсом угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$), высокой механической прочностью, высокими износостойкостью и термостойкостью.

Тангенс угла диэлектрических потерь определяет количество энергии, поглощаемой материалом обтекателя при прохождении через него излучения. Другими словами, обтекатель, выполненный из материала, характеризующегося высоким значением $\tan \delta$, снижает радиус действия антенного устройства. Кроме того, важна не только малая величина $\tan \delta$, но и его стабильность во всем диапазоне температур эксплуатации.

Значения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и длины волны передающего устройства определяют толщину стенки обтекателя. Помехи минимальны в том случае, если толщина стенки имеет величину, кратную половине длины волны рабочего излучения. Диэлектрическая проницаемость влияет на частоту излучения, распространяемого в стеклокерамическом обтекателе, а следовательно – на его длину волны. В случае если $\tan \delta$ сохраняет минимальное значение, толщина стенки может быть увеличена за счет снижения диэлектрической проницаемости, также как и в случае $\tan \delta$ большое значение имеет стабильность ϵ в диапазоне рабочих температур обтекателя.

Поскольку во время полета радиопрозрачные обтекатели испытывают вибрации, они должны обладать высокой механической прочностью. Кроме того, обтекатели должны характеризоваться высокой термостойкостью, которая определяется главным образом механической прочностью, упругими свойствами (модуль упругости) и значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР). В основном снижение ТКЛР ведет к повышению термостойкости.

Стеклокерамические материалы обладают высокой однородностью свойств и термостойкостью, имеют достаточно малый тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan \delta < 0,001$) и высокую стабильность свойств при изменении температур: например, по данным патента для стронцийанортитовых ситаллов диэлектрическая проницаемость не меняется более чем на $\pm 1\%$, а тангенс угла потерь – более чем на $\pm 20\%$ при изменении температур от 0 до 1200°C [9].

Одним из основных коммерческих продуктов на основе стеклокристаллических материалов является радиопрозрачная стеклокерамика. Первый состав радиопрозрачной стеклокерамики, разработанный на основе системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS), был описан в 1960 г. (компания Corning, США) в патенте, посвященном получению стеклокерамики [10]. Этот состав получил название Corning 9606 и производится под торговой маркой Pyrocera 9606 (компания Corning, США).

Точность изготовления обтекателей из стеклокерамических материалов высока. Так, расслоение по толщине заготовки стеклокерамики марки ОТМ-357 (ОНПП «Технология», Россия), отформованной методом шликерного литья, не превышает $0,08 \text{ г/см}^3$ [11]. Это дает возможность обеспечить малое влияние их (расслоений) на характеристики излучения соответствующих антенных устройств. Обтекатели из высокотемпературной стеклокерамики могут успешно применяться при скоростях $>3\text{М}$ и работать в условиях жесткого термоудара (с темпом нагрева – до $250\text{--}300^\circ\text{C/с}$).

Технологические подходы получения стеклокристаллических материалов

В современной технологии стеклокристаллических материалов выделяются две следующие тенденции: продолжает успешно развиваться классический стекольный способ получения этих материалов и одновременно все большее значение приобретает порошковый способ получения ситаллов (спеченные ситаллы), основанный на принципах технологии получения керамики.

В первом случае изделие формуется из стекольного расплава методами традиционной стекольной технологии, а затем подвергается термообработке с целью его кристаллизации. Во втором – стекло исходного состава измельчается и формуется с помощью методов керамической технологии, а затем подвергается термообработке с целью его спекания и кристаллизации.

Классическая стекольная технология получения стеклокерамических материалов

Преимущества данного способа получения ситаллов: относительная простота, поточность, большая производительность, возможность обеспечения высокого уровня автоматизации технологических процессов. Однако существенны и недостатки, обусловленные обязательностью использования стеклообразующих веществ, жесткими требованиями к ним по варочным и формовочным способностям, необходимостью прецизионного соблюдения составов и технологических режимов.

Для формования стекла перед его кристаллизацией можно применять все методы, известные в традиционной стекольной технологии. На практике формование ситалловых стекол сопряжено с большими трудностями: многие из них являются весьма «короткими» и имеют узкий температурный интервал формования, который сдвинут в область повышенных температур.

При формовании ситаллов чаще всего применяют литье и прессование. Для использования других методов необходимо корректировать состав в таком направлении, чтобы изменение его вязкости было аналогично изменению вязкости у обычных стекол.

Еще одна сложность – повышенная склонность к кристаллизации. Температурный интервал формования часто является областью наиболее интенсивной кристаллизации стекла. Поэтому распространенным приемом формования стекла при получении ситаллов является литье – простое и центробежное. Этот прием дает возможность относительно легко избежать частичной кристаллизации в процессе формования, поскольку формование осуществляется при минимальной вязкости, следовательно – при высокой температуре.

Оптимальная термическая обработка является самым важным элементом технологии получения ситаллов. Термическая обработка обеспечивает максимальное образование центров кристаллизации, необходимую степень закристаллизованности, заданный фазовый состав ситалла. Классическую технологию применяют для получения высокотемпературного радиопрозрачного ситалла на основе системы SAS [10]. В патенте

американской компании Corning стекольный метод также использован для получения стеклокерамики на основе системы BAS (или SAS) [12].

Керамическая технология получения стеклокерамических материалов

Порошковая технология стеклокристаллических материалов позволяет использовать в качестве исходных кристаллизующиеся стекла чрезвычайно широкого диапазона составов, в том числе непригодные для классического метода – высоковязкие, «короткие», с незначительной и весьма высокой кристаллизационной способностью. При этом в большинстве случаев спеченные материалы приобретают равномерную микрокристаллическую структуру с высоким содержанием кристаллической фазы.

Керамическим способом можно получить стеклокристаллические материалы с плотно спеченной и регулируемой пористой структурой открытого и закрытого типа. Порошковая технология по сравнению с классической стекольной обеспечивает повышенную стабильность и воспроизводимость физико-химических свойств этих материалов. Керамическая технология наиболее распространена при получении антенных обтекателей.

Важнейшей стадией керамической технологии является термическая обработка материала с целью спекания стеклопорошков и их направленной кристаллизации для придания им заданной структуры. Причем процессы уплотнения и кристаллизации являются конкурирующими и могут проходить как последовательно, так и одновременно. Поэтому важнейшей задачей является установление оптимальных параметров термообработки, при которых пройдут оба данных процесса с образованием заданной структуры материала. Причем, если в большинстве литературных источников до сих пор указывалось, что сначала необходимо проводить стадию спекания, а затем кристаллизацию заготовки, то специалисты ОНПП «Технология» предложили способ получения антенного обтекателя путем измельчения, формования методом шликерного литья и последующего спекания предварительно закристаллизованного стекла литийалюмосиликатного состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) [11]. Данный способ позволяет повысить качество изготовленных обтекателей и сократить количество невозвратного брака.

Следует отметить, что при получении ситаллов первым способом необходимым условием является введение в его состав катализаторов кристаллизации, обеспечивающих объемную кристаллизацию. Во втором же случае содержание катализатора может быть снижено или сведено к нулю, поскольку кристаллизация происходит во время обжига одновременно со спеканием, и роль катализатора выполняет высокая удельная поверхность частиц, т. е. имеет место поверхностная кристаллизация частиц, которые затем спекаются в монолитный объемно-закристаллизованный материал.

Основными проблемами при применении керамической технологии являются: приготовление шликеров с требуемыми технологическими свойствами, оптимизация стадий термообработки с целью проведения направленных процессов спекания и кристаллизации, которые являются конкурирующими. Варьируя температурный режим спекания литийалюмосиликатной стеклокерамики состава ОТМ-533, удалось получить материал с плотностью от 1,97–2,04 до 2,41–2,51 г/см³ и пористостью от 9–15 до 0,2–0,4% соответственно. Стеклокерамика, полученная описанным способом, имеет значение диэлектрической проницаемости 6,44–7,36 и прочность 84–110 МПа [13]. Методичное исследование свойств и отработка режимов обжига, зародышеобразования и кристаллизации позволили снизить продолжительность термообработки стеклокерамики на основе β -сподумена в 2,5–3 раза за счет определения оптимальной скорости подъема температуры и времени выдержки на всех стадиях термообработки материала.

На процесс спекания, а следовательно, и на свойства стеклокерамических материалов, полученных по керамической технологии, также влияет добавление модифицирующих спекающих добавок. Так, добавление оксида хрома в количестве 0,1–0,7% может интенсифицировать спекание литийалюмосиликатной стеклокерамики и тем самым повысить ее физико-механические свойства без ухудшения радиопрозрачных свойств [14].

По сравнению со стеклокристаллическими материалами, полученными по классической стекольной технологии, ситаллы, полученные путем порошковой технологии, обладают более высоким уровнем свойств: высокой прочностью, твердостью, температуроустойчивостью, теплопроводностью, устойчивостью к истиранию, термостабильностью, трещиностойкостью. Исследователи отмечают, что применение порошковой технологии для получения ситаллов позволяет получать целые классы стеклокерамических материалов с заданными свойствами путем изменения технологических параметров. Возможность варьировать физико-механические, термические, диэлектрические, антикоррозионные свойства значительно расширяет сферу применения данных материалов [15].

По порошковой технологии получено подавляющее число материалов на основе высокотемпературной стеклокерамики, в том числе радиопрозрачной. Так, авторами работы [16] предложена керамическая технология получения стеклокерамики на основе системы MAS, основной фазой в которой является кордиерит, полученный путем варки стекла, последующего его измельчения и спекания.

Проблемы технологии получения радиопрозрачных керамических материалов для изделий авиационно-космической техники

Разработка радиопрозрачных материалов на основе литий- и магнийалюмосиликатной керамики

В ряде публикаций российских авторов описаны технологические подходы получения керамических материалов со специальными свойствами для применения при изготовлении обтекателей ракет [17–19]. Рассмотрены преимущества применения в этих целях кварцевой керамики и стеклокерамики, получаемой как по классической стекольной технологии, так и по керамической технологии.

Применение новых модифицированных технологических подходов позволяет получать материалы с заданными свойствами. Так, материал марки TSM-983 с добавкой оксида хрома обладает повышенной радиопрозрачностью [20], добавление нитрида бора позволяет снизить температуру спекания при получении материала марки TSM-107 [21]. Теми же авторами было установлено, что путем добавления оксида титана можно контролировать значение константы диэлектрической проницаемости материала марки TSM-109, добавление нитрида кремния и карбида кремния способствует повышению окислительной стойкости материалов марок TSM-108 и OTM-353.

В настоящее время для изготовления обтекателей широко применяют сподумен-эвкриптитовые ситаллы на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, имеющие ТКЛР, близкий к нулю, высокую термостойкость, коррозионную стойкость и низкие значения диэлектрических потерь.

Стеклокерамика на основе литийалюмосиликатных составов хорошо зарекомендовала себя как основа температуроустойчивых радиопрозрачных материалов для изготовления конструкций специального назначения. Использование керамической технологии открывает большие возможности для получения стеклокерамики на основе литийалюмосиликатных систем различного фазового состава с широким спектром свойств путем варьирования химического состава.

Важную роль в процессе направленной кристаллизации играет природа и содержание катализатора кристаллизации. Введение в литийалюмосиликатную стеклокерамику катализатора кристаллизации оксида титана (TiO_2) позволяет получить термостойкий радиопрозрачный стеклокерамический материал, основной фазой которого является β -сподумен. При использовании от 0 до 20% TiO_2 значение константы диэлектрической проницаемости материала меняется от 7 до 12 [22]. Добавление SiO_2 позволяет получить класс высокотемпературных радиопрозрачных материалов с варьируемыми свойствами: при введении от 5 до 40% оксида кремния в состав литийалюмосиликатной стеклокерамики марки ОТМ-553 диэлектрическая проницаемость материала меняется от 4,5 до 6,7, предел прочности при изгибе – от 60 до 110 МПа, пористость – от 0 до 11% [23].

В США наиболее известным стеклокерамическим радиопрозрачным материалом является Pyroceram 9606 (Corning 9606) компании Corning Glass, представляющий собой стеклокерамику системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с оксидом титана (TiO_2) в качестве катализатора кристаллизации состава №15 [10]. Главной кристаллической фазой в этом сплаве является кордиерит ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), обеспечивающий низкие диэлектрические потери, высокую устойчивость к тепловому удару и высокую механическую прочность, а также устойчивость к дождевой эрозии. Материалы данного класса используют для изготовления обтекателей, а также для изделий морского и аэродромного базирования, поскольку в связи с отсутствием пористости они отличаются хорошей устойчивостью к длительному воздействию морской воды и повышенной влажности даже без использования специальных покрытий.

Влияние режимов термообработки на свойства полученной стеклокерамики состава $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ исследовано в University of Sheffield (Великобритания). В качестве катализатора кристаллизации использовали TiO_2 . В зависимости от режима термообработки основными фазами полученного материала могут быть силикат магния, титанат алюминия и кварц или титанат магния-алюминия, алюминат магния и кварц. При исследовании влияния режима термообработки на плотность и механические свойства установлено, что твердость материала возрастает с повышением степени кристалличности [24].

В последние годы большая часть исследований в области MAS и LAS стеклокерамики посвящена изучению нуклирующего действия различных катализаторов кристаллизации (ZrO_2 , TiO_2 и др.) на самых ранних стадиях кристаллизации, поскольку эти данные могут позволить создать материалы с новыми свойствами. Так, в работе ученых из Германии, Канады и Японии [25] указано, что при использовании в качестве катализатора кристаллизации оксида циркония в стеклокерамике на основе MAS могут образовываться дестабилизированные твердые растворы высокотемпературной формы кварца. Дестабилизация может привести к превращению высокотемпературной формы в низкотемпературную при охлаждении материала после кристаллизации, что может привести к возникновению остаточных напряжений, а следовательно, упрочнению стеклокерамики. В работе [26] изучено влияние природы катализатора кристаллизации на процесс кристаллизации и свойства LAS стеклокерамики. Показано, что лучшим катализатором является P_2O_5 , поскольку обеспечивается формирование только необходимой фазы дисиликата лития.

В работе [27] было изучено влияние природы и содержания катализатора кристаллизации на процессы фазообразования стеклокерамики на основе систем MAS, LAS и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (CAS). В качестве катализаторов кристаллизации использовали оксиды титана и циркония. Установлено, что в отношении понижения температуры кристаллизации более эффективным является использование только одного оксида – TiO_2 , нежели их комбинации. Однако природа катализатора (TiO_2 или ZrO_2) не влияет на количество остаточной стеклофазы, т. е. на степень кристалличности в конечном материале.

Разработка радиопрозрачных материалов на основе барий- и стронцийалюмосиликатной керамики

Несмотря на значительные мировые достижения в развитии технологических подходов получения кварцевой, литий- и магнийалюмосиликатной керамики с хорошим уровнем радиотехнических характеристик, разработанные к настоящему времени материалы имеют температуры эксплуатации, не превышающие 1100°C.

С развитием скоростей и маневренности летательных аппаратов требуются более совершенные радиопрозрачные материалы, обладающие низкой диэлектрической проницаемостью и малыми диэлектрическими потерями, высокой температурой эксплуатации (>1400°C), высокой механической прочностью, эрозионной стойкостью к воздействию дождя, пыли и газов при полетах на гиперзвуковых скоростях.

В связи с этим, помимо кордиеритовой и сподумен-эвкрипитовой стеклокерамик, на протяжении трех десятилетий являющихся основными материалами для антенных обтекателей летательных аппаратов и радиопрозрачных элементов различных конструкций, в последние годы большое внимание исследователей привлекают стеклокерамические материалы на основе систем $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (SAS) и $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS), содержащих кристаллические фазы моноклинного стронциевого анортита и цельзиана или их твердые растворы. Эти фазы характеризуются высокими температурами плавления (>1700°C), низкими значениями диэлектрических характеристик, хорошими прочностными свойствами и достаточно низкими значениями ТКЛР, что делает их очень перспективными для создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов [28].

При формировании стеклокерамических и стеклокристаллических материалов, содержащих кристаллические фазы моноклинного стронциевого анортита и цельзиана, важной задачей становится оптимизация технологических параметров термообработки с целью проведения направленного процесса кристаллизации с получением стеклокерамики, содержащей только стабильную моноклинную форму цельзиана (в отличие от гексагональной).

Так, в России, в РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ОНПП «Технология» в последние годы проведены комплексные исследования по разработке оптимальных составов и режимов термообработки Sr-анортитовых ситаллов, характеризующихся сниженными температурами варки исходного стекла, повышенными значениями теплофизических, механических и диэлектрических свойств. Разработан метод направленной кристаллизации фаз моноклинного стронциевого анортита и титалита в системе $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$. Предложенный метод позволяет предотвратить кристаллизацию неустойчивого рутила и гексагонального стронциевого анортита. Благодаря этому получен стеклокерамический материал SAS системы, содержащий фазы титалита и моноклинного стронциевого анортита с микротвердостью 9,6 ГПа, значением ТКЛР: $\alpha=49 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 20–1250°C, диэлектрической проницаемостью 8,2 в интервале температур до 1200°C, рабочей температурой 1200°C и температурой размягчения 1400°C [29]. Результаты исследований показали, что такая стеклокерамика по уровню термических и диэлектрических свойств, их стабильности в широком диапазоне температур значительно превосходит радиопрозрачные стеклокерамические материалы, применяемые в России в настоящее время [30]. По результатам проведенных исследований, в 2012 году РХТУ им. Д.И. Менделеева был запатентован радиопрозрачный стеклокристаллический материал на основе стронцийалюмосиликатной стеклокерамики с использованием оксида титана (TiO_2) в качестве катализатора кристаллизации, характеризующийся: рабочей температурой и термостойкостью 1200°C, ТКЛР: $\alpha=49 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, пределом прочности при изгибе на уровне 130 МПа и диэлектрической проницаемостью в интервале температур 20–1200°C при частоте 10^{10} Гц – от 8,15 до

8,30, при этом $\text{tg}\delta$ находится на уровне 0,0060–0,0069 [9]. Основными преимуществами разработанного в РХТУ материала являются его высокая радиопрозрачность в сочетании с высокими термостойкостью и температурной стабильностью механических, термических и диэлектрических свойств в широком интервале температур – от 20 до 1200°C. Этот материал был получен методом классической стекольной технологии.

Теми же авторами разработана и керамическая технология получения данной стеклокерамики, включающая варку стекла, его последующее измельчение и обжиг, во время которого происходит спекание и кристаллизация. Полученные результаты показали, что в порошковой технологии ситаллизирующихся составов стекол при синтезе на их основе спеченных ситаллов определяющей становится роль размера частиц исходных стеклопорошков и зависимость уплотнения от их величины носит экстремальный характер. Другими словами существует узкий интервал дисперсности порошков, на основе которых, применяя многоступенчатый режим термообработки, можно получать плотно спеченные материалы требуемого фазового состава с высокими механическими характеристиками [31].

Это означает, что, если при получении керамики или спекании некристаллизующихся стекол следует стремиться к уменьшению тонины помола для интенсификации процесса уплотнения, то при получении спеченной стеклокерамики на основе ситаллизирующихся составов стекол существует узкий интервал дисперсности, в котором процесс спекания на начальной стадии превалирует над кристаллизацией и далее может проходить одновременно с выделением кристаллической фазы, но это зависит от ее состава и количества. В соответствии с разработанными в работе рекомендациями для исследуемого стронцийалюмосиликатного стеклопорошка с оптимальной дисперсностью 20–50 мкм был получен материал, имеющий лучшие показатели по сравнению с синтезированными ранее [9] и характеризующийся открытой пористостью на уровне 0,3%, относительной плотностью 96%, пределом прочности при изгибе 130 МПа и микротвердостью 9600 МПа.

В США, для создания более совершенных высокотемпературных радиопрозрачных материалов, также рассматривается стеклокерамика на основе моноклинных алюмосиликатов стронция и бария, имеющая для барийсодержащих составов следующие характеристики: $\epsilon=6,55\text{--}7,0$ и $\text{tg}\delta=(8\text{--}25)\cdot 10^{-4}$, для стронцийсодержащих составов: $\epsilon=6,16\text{--}6,77$ и $\text{tg}\delta=(11\text{--}50)\cdot 10^{-4}$ при 1100°C [12, 32].

В отчете NASA, подготовленном к конференции, проводимой Американским керамическим обществом, описано изучение процессов кристаллизации при получении BSAS стеклокерамики [33]. Получена стеклокерамика, содержащая только моноклинную форму гексацельзиана. Проблема образования нестабильной гексагональной формы решена путем введения в BAS систему оксида стронция. Установлено, что добавка оксида стронция ускоряет кристаллизацию моноклинного цельзиана при более низких температурах. Показано, что на основе BSAS составов может быть получена стеклокерамика с высокой прочностью и плотностью путем спекания или горячего прессования. Отмечено, что такая стеклокерамика является многообещающей матрицей для высокотемпературных композиционных материалов.

В Южной Корее решение проблемы получения стеклокерамики, содержащей только стабильную моноклинную форму цельзиана, было достигнуто в компании Daejin University (Department of Materials Science and Engineering), что позволило получить стеклокерамические композиционные материалы с высокой радиопрозрачностью, прочностью, низким ТКЛР. Стеклокерамика, содержащая моноклинный стронциевый анортит, получена на основе стехиометрического состава после кристаллизации при 1100°C в течение 1 ч или при температуре $\geq 1184^\circ\text{C}$ в течение более короткого периода [34, 35].

Теми же авторами проводилось детальное изучение влияния введения различных добавок в стехиометрический состав стронциевого анортита. В частности, установлено, что добавка оксида бора или оксида бора с оксидом титана позволяет снизить температуру начала кристаллизации моноклинного стронциевого анортита на $\sim 50^\circ\text{C}$ [36, 37]. Повышение содержания оксида алюминия по сравнению со стехиометрическим составом также приводит к снижению температуры кристаллизации, однако ведет к образованию гексагональной формы цельзиана наряду с моноклинной [38]. Однако при введении 8% (по массе) Al_2O_3 к стехиометрическому составу стронциевого анортита после кристаллизации при 1300°C в течение 2 ч может быть получена стеклокерамика, содержащая только моноклинную форму анортита и характеризующаяся отсутствием остаточной стеклофазы [39]. Добавление к стехиометрическому составу одновременно оксидов алюминия и бора позволяет снизить продолжительность термообработки исходного стекла с целью кристаллизации стронциевого анортита, сохранив при этом высокие значения физико-механических свойств [40].

Следует отметить, что с точки зрения технологичности бесщелочная стеклокерамика является тугоплавкой и температуры варки исходных стекол достигают $1600\text{--}2000^\circ\text{C}$. В большинстве случаев получение стеклокерамических материалов на их основе проводится с применением керамической технологии. Однако синтез проводится также с применением золь-гель метода. Интенсивные исследования по применению золь-гель технологии для получения алюмосиликатной керамики, в том числе и радиопрозрачных стеклокерамических материалов, ведутся в ВИАМ [41–49]. Данный метод позволяет получать нанокристаллические порошки с равномерным распределением компонентов, которые после стадии спекания превращаются в монолитный стеклокерамический материал, характеризующийся более высокими механическими свойствами по сравнению со стеклокерамикой, полученной по традиционной керамической технологии. Однако существует проблема агрегации исходных порошков, которая может привести к наличию остаточной пористости материала. Эта проблема может быть решена путем применения высокого давления при уплотнении материала.

Технологические подходы создания радиопрозрачных конструкций и деталей для изделий авиационно-космической техники

Многочисленные усилия исследователей и разработчиков направлены также на решение технологических проблем создания конструкций сложной формы из радиопрозрачной стеклокерамики с высоким уровнем физико-механических и радиотехнических свойств [50, 51].

Значительный опыт накоплен по созданию конструкций и деталей из кварцевой керамики. Главным недостатком керамических и упрочненных волокнами композиционных материалов на основе кварцевой керамики является довольно низкая прочность. Поэтому такие материалы изначально использовались в авиастроении для изготовления радиопрозрачных окон телеметрических антенн и малоразмерных обтекателей бортовых коммуникационных систем. Для конструкций такого типа предел прочности при изгибе $20\text{--}40$ МПа является вполне достаточным, при этом монтаж таких конструкций на летательном аппарате не вызывает затруднений.

При конструировании носовых обтекателей ракет основной проблемой является повышение прочности керамической оболочки и снижение механической нагрузки на нее. Одним из вариантов решения этой проблемы является конструкция, где керамическая оболочка предназначена прежде всего для теплозащиты, тогда как механическую нагрузку несет конус из стеклопластика. Обтекатель монтируется на корпусе ракеты при помощи конуса из стеклопластика, внутрь которого вставляется керамический конус,

упрочненный стекловолокном. Керамический конус изготавливают из кварцевой керамики Niasite, модифицированной оксидом хрома с целью повышения отражательной способности. Обтекатель, сконструированный таким образом, работоспособен при скоростях полета (10–15)М в течение 20–165 с [50]. Здесь же описана подобная конструкция, в которой для повышения прочности внешний конус смонтирован из сегментов разного размера, изготовленных из кварцевого стекла, внутренний конус сделан из высокоглиноземной керамики. Для создания керамических обтекателей с повышенной прочностью в ОНПП «Технология» проводятся исследования с целью получения материалов на основе кварцевой керамики с пределом прочности при изгибе не менее 40 МПа. У обтекателей типа S-300 прочностные характеристики повышены путем дополнительного крепления в виде рамы из материала Invar, который имеет ТКЛР, близкий к ТКЛР кварцевой керамики. Типичный обтекатель летательного аппарата состоит из кварцевой керамики, покрытой снаружи слоем стеклопластика. Такая конструкция обладает хорошими радиотехническими характеристиками благодаря высокой стабильности диэлектрической константы керамического слоя и высокоточной обработке поверхности электропроводящих элементов. В ОНПП «Технология» при сотрудничестве с МКБ «Новатор» (Екатеринбург, Россия) также осуществили комплексный подход при разработке летательных аппаратов нового поколения, в котором соединены возможности оптико-волоконной технологии для контроля полета ракеты и преимущества применения абляционных материалов для защиты поверхности аппарата от эрозии. Теплозащитное действие абляционных материалов основано на процессе уноса вещества с поверхности твердого тела потоком горячего газа. Данный подход реализован в конструкции гиперзвукового летательного аппарата типа 63Т6.

Заключение

Проведен анализ современного состояния научно-теоретических исследований и технологической реализации в области радиопрозрачных стеклокерамических материалов на основе алюмосиликатных систем, производимых в России и ведущих странах мира. Проведенный обзор научно-патентной литературы демонстрирует, что развитие методов получения стеклокерамики от классической стекольной технологии к керамической, а также применение золь-гель технологии позволяет получать целые классы стеклокерамических материалов с заданными свойствами путем изменения технологических параметров. Возможность варьировать физико-механические, термические, диэлектрические, антикоррозионные свойства значительно расширяет сферу применения данных материалов. В данной работе показаны преимущества и недостатки различных технологических подходов при создании радиопрозрачных ситаллов.

Промышленно выпускаемые в настоящее время известные материалы, такие как Пирокерам 9606, Пирокерам 9608 производства США и AS370, AS023, AS418 производства Украины, уже не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современным летательным аппаратам. Многочисленные исследования в различных странах показывают перспективность применения новых классов материалов, в том числе на основе стронций- и барийалюмосиликатных систем. Однако для решения проблемы внедрения высокотемпературной стеклокристаллической керамики необходимы дальнейшие исследования для повышения термоустойчивости, прочности, стабильности диэлектрических характеристик перспективных материалов, а также проведение работ по масштабированию технологических решений до уровня промышленного выпуска элементов конструкций сложной формы из радиопрозрачной стеклокерамики с высоким уровнем физико-механических и радиотехнических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

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.
2. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
3. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).
4. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М., Демонис И.М. Роль направленной кристаллизации в ресурсосберегающей технологии производства деталей ГТД //Труды ВИАМ. 2013. №3. Ст. 01 (viam-works.ru).
5. Уварова Н.Е., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. Высокотемпературные радиопрозрачные материалы: сегодня и завтра //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 16–21.
6. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
7. Corning U.S., Zantotto E.D. A Bright future for glass-ceramics //American ceramic society bulletin. 2010. V. 89. №8. P. 19–27.
8. Suzdal'tsev E.I. Radio transparent, heat-resistant materials for the 21th century //Refractories and Industrial Ceramics. 2002. V. 43. №3–4. P. 103–110.
9. Радиопрозрачный стеклокристаллический материал для авиационной техники: пат. 2440936 Рос. Федерация; опубл. 27.01.2012.
10. Method of making ceramics and product thereof: pat. 2920971 US; publ. 12.01.1960.
11. Способ изготовления антенного обтекателя из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава: пат. 2326094 Рос. Федерация; опубл. 10.06.2008.
12. Refractory glass ceramics: pat. 7867932 US; publ. 05.03.2009.
13. Suzdal'tsev E.I., Zaichuk N.V., Rozhkova T.I. The Waste Used in the Production of Glass Ceramics of Lithium Alumina-silicate Composition //Refractories and Industrial Ceramics. 2003. V. 44. №4. P. 273–276.
14. Suzdal'tsev E.I., Kharitonov D.V. Intensified Sintering of Lithium Aluminosilicate Ceramics //Refractories and Industrial Ceramics. 2004. V. 45. №2. P. 88–90.
15. Соловьев В.И., Ахлестин Е.С., Сысоев Е.Р., Тряпкин А.А. Перспективы развития порошковой технологии ситаллов //Стекло и керамика. 1992. №3. С. 12–14.
16. Sintered cordierite glass-ceramic bodies: pat. 8394732 US; publ. 12.03.2013.
17. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Дмитриев А.В. Состояние работ в области синтеза радиопрозрачных материалов и перспективы создания новых композиций с улучшенными радиотехническими характеристиками //Конструкции из композиционных материалов. 2008. №2. С. 45–54.
18. Саркисов П.Д., Гращенков Д.В., Орлова Л.А., Уварова Н.Е., Попович Н.В. Современные достижения в области создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов //Техника и технология силикатов. 2009. Т. 16. №1. С. 2–10.
19. Чайникова А.С., Воропаева М.В., Алексеева Л.А., Орлова Л.А., Самсонов В.И. Современное состояние разработок в области радиопрозрачных кордиеритовых ситаллов (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 45–51.
20. Керамический материал: пат. 540844 Рос. Федерация; опубл. 30.12.1976.
21. Способ получения керамики из кварцевого стекла: пат. 614073 СССР; опубл. 05.07.1978.
22. Suzdal'tsev E.I. Glass Ceramics of β -Spodumene Composition with Controlled Dielectric Constant //Refractories and Industrial Ceramics. 2002. V. 43. №5–6. P. 176–178.

23. Suzdal'tsev E.I., Rozhkova T.I. Materials with Controlled Dielectric Constants Based on a Glass Ceramic of Lithium Alumina-silicate Composition //Refractories and Industrial Ceramics. 2003. V. 44. №4. P. 260–262.
24. Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. Characterization of Thermo-mechanical Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures //Journal of Materials Science. 2011. V. 46. №17. P. 5822–5829.
25. Patzig C., Höche T., Hu Y., Ikeno H., Krause M., Dittmer M., Gawronski A., Rüssel C., Tanaka I., Henderson G.S. Zr coordination change during crystallization of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ glass ceramics //Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. №384. P. 47–54.
26. Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F. The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behavior of lithium disilicate-based glass //Journal of materials science. 2013. №48. P. 765–773.
27. Yun Mo Sung, Jong-Sub Lee, Kee-Chun Shin. The role of precursor nuclei in the crystallization of aluminosilicate glasses //Journal of materials science letters. 2000. V. 19. P. 675–677.
28. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Khristich E.V. Structure of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system (review) //Glass and Ceramics. 2003. V. 60. №1–2. P. 43–46.
29. Orlova L.A., Popovich N.V., Uvarova N.E., Poleari A., Sarkisov P.D. High-temperature Resistant Glass-ceramics Based on Sr-anorthite and Tialite Phases //Ceramics International. 2012. V. 38. №8. P. 6629–6634.
30. Сигаев В.Н. Кафедре химической технологии стекла и ситаллов 80 лет: юность умеет – зрелость может //Стекло и керамика. 2013. №4. С. 6–13.
31. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Попович Н.В., Брунч Р., Чайникова А.С., Клинкамюллер К., Щеголева Н.Е. Процессы спекания и кристаллизации при получении стронцийанортитовой стеклокерамики //Стекло и керамика. 2012. №8. С. 14–16.
32. Ceramic material: pat. 5642868 US; publ. 01.07.1997.
33. Bansal N.P., Hyatt M.J. Crystallization and Properties of Sr–Ba Aluminosilicate Glass-Ceramic Matrices /In: NASA Technical memorandum 10764 Prepared for the 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics sponsored by the American Ceramic Society. Cocoa Beach, Florida. 1991.
34. Yun Mo Sung, Woo Chul Kwak. Influence of Various Heating Procedures on the Sintered Density of Sr-celsian Glass-ceramic //Journal of Materials Science Letters. 2002. V. 21. №11. P. 841–843.
35. Yun Mo Sung. Monocelsian formation in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ glass //Journal of Materials Science Letters. 2000. V. 19. P. 453–454.
36. Yun Mo Sung. Crystallization characteristics of $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass //Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 2235–2237.
37. Yun Mo Sung. Phase formation kinetics in $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass //Journal of materials science. 2002. V. 37. P. 699–703.
38. Yun Mo Sung, Sungtae Kim. Sintering and crystallization of off-stoichiometric $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ glasses //Journal of materials science. 2000. V. 35. P. 4293–4299.
39. Yun Mo Sung. Crystallization of celsian glasses of $(\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2)\text{-(Al}_2\text{O}_3)$ pseudobinary compositions //Journal of materials science letters. 2001. V. 20. P. 839–840.
40. Yun Mo Sung. Mechanical properties of off-stoichiometric celsian glass-ceramics //Journal of materials science letters. 1999. V. 18. P. 1229–1232.
41. Уварова Н.Е., Орлова Л.А., Лебедева Ю.Е., Гращенков Д.В. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения структурных изменений в процессе гелеобразования при получении керамики и стеклокерамики золь-гель методом //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 26–30.
42. Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Щеголева Н.Е., Наумова А.С., Гапонов Б.Н. Стеклокерамический композиционный материал //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 368–372.

-
43. Щеголева Н.Е., Гращенков Д.В., Ваганова М.Л., Солнцев С.С. Перспективный стеклокерамический композиционный материал //Техника и технология силикатов. 2014. Т. 21. №1. С. 6–11.
 44. Щеголева Н.Е., Ваганова М.Л., Гращенков Д.В. Применение рентгенофазового анализа для изучения процесса кристаллизации при получении кальцийалюмосиликатной керамики золь-гель методом //Перспективные материалы. 2014. №5. С. 16–21.
 45. Орлова Л.А., Чайникова А.С., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е. Композиты на основе алюмосиликатной стеклокерамики с дискретными наполнителями //Стекло и керамика. 2013. №4. С. 41–46.
 46. Лебедева Ю.Е., Гращенков Д.В., Попович Н.В., Орлова Л.А., Чайникова А.С. Разработка и исследование термостабильных покрытий, полученных золь-гель методом в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, для SiC-содержащих материалов //Труды ВИАМ. 2013. №12. Ст. 03 (viam-works.ru).
 47. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А., Соловьева Г.А. Высокотемпературные покрытия на основе золь-гель технологии //Труды ВИАМ. 2014. №1. Ст. 03 (viam-works.ru).
 48. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 06 (viam-works.ru).
 49. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Уварова Н.Е. Исследования методом инфракрасной спектроскопии структурных изменений гелей в процессе термической обработки при получении высокотемпературных стеклокерамических материалов по золь-гель технологии //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 22–25.
 50. Romashin A.G., Rusin M.Yu., Borodai F.Ya. Structural Ceramic and Fibrous Materials Based on Quartz Glass //Refractories and Industrial Ceramics. 2004. V. 45. №6. P. 387–391.
 51. Xian Xin Li, Ying Sun, Jia Lu Li, Ming Ma. Research Progress of SiO_2 Matrix Composites Materials for Radomes //Advanced Materials Research. 2012. V. 430–432. P. 1119–1122.

УДК 667.621:678.8

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-5-5

Э.Я. Бейдер¹, Г.Н. Петрова¹

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены свойства термопластичных связующих на основе суперконструкционных термопластов. Описан алгоритм действий при выборе связующих на основе термопластов для получения ПКМ.

На примере полисульфона изучено влияние молекулярной массы на теплофизические, механические и реологические свойства термопластичных связующих. Показано влияние физического состояния связующего (порошок, пленка, волокно, гранулы) на технологию получения препрегов ПКМ.

Ключевые слова: термопластичное связующее, полисульфон, препрег, композит, технология формования препрегов.

Properties of thermoplastic binder on the basis of superstructural thermoplastics are given in the article. The algorithm of actions is described at selection of binder on the basis of thermoplastics for manufacture of PCM.

On example of polysulphone the influence of molecular weight on thermal-physical, mechanical and rheological properties of the thermoplastic binder is studied. Influence of physical condition of binder (powder, film, fiber, granules) on manufacturing technology of prepregs of PCM is shown.

Keywords: thermoplastic binder, polysulphone, prepreg, composite, technology of formation of prepregs.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Развитие различных отраслей промышленности и прежде всего авиа- и автомобилестроения неразрывно связано с созданием новых конструкционных материалов [1–11]. Существенный вклад в улучшение характеристик машин и конструкций вносят полимерные композиционные материалы (ПКМ), армированные непрерывными стеклянными, углеродными, базальтовыми, полимерными и другими волокнами [5, 7, 12–34]. Более 40 лет в качестве полимерной матрицы использовались термореактивные материалы. Однако многокомпонентность термореактивных связующих, их ограниченная жизнеспособность, длительность процесса отверждения, многооперационность процесса переработки, недостаточная воспроизводимость свойств материалов, сложность утилизации брака и отходов переработки, наличие растворителей при их переработке стимулировали поиски использования в качестве связующих термопластичных материалов [5, 6, 8, 13, 14, 21–23, 25, 29, 32, 33, 35].

Применение термопластичных матриц в составе композиционных термопластичных материалов (КТМ) обеспечивает ряд преимуществ:

- присутствие связующего с заданной молекулярной массой и завершенной химической структурой;
- неограниченный срок хранения полуфабриката (препрега, листа);
- отсутствие длительного процесса отверждения;
- способность к релаксации напряжений;

- возможность вторичной переработки;
- отсутствие выделения растворителей;
- взрывобезопасность;
- нетоксичность.

В связи с кратковременностью нагрева заготовок процесс формования деталей из КТМ менее трудоемок, особенно в условиях крупномасштабного производства. Это упрощает получение деталей сложной конфигурации, повышает производительность оборудования, создавая предпосылки для его автоматизации.

Применение КТМ в авиастроении способствовало замене мелких деталей на более крупные, в 1,5 раза уменьшая их количество и сокращая объем сборочных работ. По опубликованным данным замена металлических (алюминиевых) деталей на детали из ПКМ (КТМ) позволяет снизить их массу на 22% и сократить расходы при эксплуатации на 17% [7, 14, 20, 29, 36].

Выпускаемые термопластичные полимеры делят на три группы:

- материалы общего назначения;
- материалы инженерно-технического назначения;
- суперконструкционные материалы.

Среди термопластов выделяют особую, так называемую «функциональную», группу – термоэластопласты, которые по технологическим свойствам относятся к термопластам, а по деформационным – к резинам и каучукам [37–42].

В качестве связующих в композиционных материалах могут быть использованы любые термопласты, допускающие технологические операции изготовления из них препрегов с последующим формованием деталей [5, 6, 13, 14, 22, 29, 43]. В данной статье рассматриваются структура и свойства термопластов инженерно-технического назначения и суперконструкционных термопластов, а также основные способы их совмещения с непрерывным наполнителем.

Материалы и методы

Рассмотрены свойства суперконструкционных термопластов и термопластов инженерно-технического назначения. Испытания проводили на стандартных образцах, полученных вырубкой из пленок или изготовленных литьем под давлением на термопластавтомате фирмы Arburg.

Оценку физико-механических, реологических и других свойств проводили по следующим методикам:

- разрушающее напряжение при сжатии (ГОСТ 23206–78);
- напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 17370–71);
- модуль упругости при растяжении (ГОСТ 9550–81);
- удельная ударная вязкость (ГОСТ 4647–80);
- вязкость расплава термопластов рассчитывали по методике СТП1-595-16-156–85;
- диэлектрические свойства (ГОСТ 64331–71).

Результаты

Структура и основные свойства термопластов, наиболее перспективных для использования в качестве связующих (матриц) КТМ, приведены в табл. 1 и 2 [5, 14, 29, 36, 44, 45]. Видно, что по теплостойкости и механическим свойствам суперконструкционные термопласты не уступают термореактивным полимерам, а по стойкости к удару и влагопоглощению превосходят их в 3–10 раз (см. табл. 2).

Известно, что технологические и физико-механические свойства полимеров (термопластов) в значительной степени определяются их молекулярной массой [29, 46]. В табл. 3 показано влияние молекулярной массы на механические и реологические свойства полисульфона. Видно, что механические свойства термопластичных связующих зависят как от молекулярной массы (M_w), так и от способа их переработки. С ростом M_w теплостойкость, прочность и деформация полисульфонового связующего увеличивается, а вязкость расплава повышается при $M_w < 39000$ г/моль. Изготовленные способом прессования образцы получаются жесткие, у них отсутствует предел текучести при растяжении.

Таблица 1

Структура и теплофизические свойства термопластичных матриц

Матрица	Структура	Температура, °С		
		стеклования	плавления	переработки
Полисульфон		190	—	300–350
Полиэфирсульфон		230	—	310–370
Полиэфиримид		217	—	340–400
Полифениленсульфид		90	290	315–340
Полиэфирэфиркетон		143	343	370–400
Жидкокристаллический термопласт		220	280	320–360
Полиамид-6		—	225	250–270

Таблица 2

Физико-механические свойства термопластичных матриц

Матрица	Плотность, кг/м ³	σ_B	$\sigma_{B,сж}$	E ,	Относительное удлинение при разрыве, %	Удельная ударная вязкость, Дж/м ²	$G_{1с}$, кДж/м ²
		МПа		ГПа			
Полиамид-6	1130	60	92	0,9	125	110	–
Поликарбонат	1200	65	85	–	100	110	–
Полисульфон	1240	70	230	2,3	75	100	2,6–3,2
Полиэфирсульфон	1370	84	240	2,4	45	80	1,9–2,6
Полиэфиримид	1290	105	148	3	3	80	2,0–3,0
Полифениленсульфид	1340	90	148	3,8	9	–	–
Полиэфирэфиркетон	1300	100	–	3,4	–	50	4,80
Жидкокристаллический термопласт	1400	126	–	10–13	4	40	–
Эпоксидная смола «Феорезекс»	–	70	–	3,2	3	7	0,1–0,15

Таблица 3

Влияние молекулярной массы на свойства полисульфона

Молекулярная масса, г/моль	Предел текучести при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	δ , %	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²	ПТР*, г/10 мин	Температура, °С	
							стеклования	деструкции
25000**	—	—	70	6,3	—	>20	40	320
31000**	—	—	70	6,4	—	14	50	330
39000**	—	—	70	9,5	—	3	95	350
42500**	—	—	76	7,7	43,4	2,5–3	130	360
49000**	70	5	81	9,5	93	—	180	360
49000***	79	7,5	62,5	65	110	—	180	—

* ПТР – показатель текучести расплава определен при температуре 280°С и нагрузке 10,6 кг.

** Образцы для испытаний формовали прессованием из гранул.

*** Образцы для испытаний формовали литьем под давлением.

Приведенные в табл. 1–3 физико-механические, технологические и теплофизические свойства термопластов являются необходимыми, но недостаточными характеристиками при выборе материала матрицы. Огромное значение имеют и способ получения связующего, и технология совмещения связующего с наполнителем.

Влияние молекулярной массы и технологии получения связующего на свойства термопластичных угле- и стеклопластиков показано в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Влияние молекулярной массы на свойства полисульфона и углепластика (наполнитель – углеродная лента ЭЛУР-0,08П) на его основе [29, 46]

Молекулярная масса, г/моль	ПТР*, г/10 мин	Полисульфон: $\sigma_{\text{разр}}$	Углепластик: $\sigma_{\text{в,сж}}$
		МПа	
36000	9	55	840
37500	7	60	825
46000	0,5	55	600

* ПТР – показатель текучести расплава определен при температуре 280°С и нагрузке 10,6 кг.

Таблица 5

Влияние молекулярной массы и способа получения связующего на свойства термопластичного стеклопластика (стеклоткань марки Т15(П)-76 без аппрета)

Связующее-полисульфон	Молекулярная масса, г/моль	$\sigma_{\text{сж}}$	$\sigma_{\text{в,и}}$
		МПа	
Пленка экструзионная	34000	980	480
	41500	340	—
	45000	310	450
Пленка поливная	45000	190	320
	45000*	410	540
Порошок	39000	320	440

* Стеклоткань марки Т15(П)-76 с аппретированием.

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что с ростом значений молекулярной массы прочность связующего увеличивается, тогда как прочность углепластика снижается, что связано с увеличением вязкости расплава связующего.

Аналогичные результаты получены при испытании термопластичного стеклопластика. Способ получения термопластичного связующего, его «предыстория» и наличие аппрета значительно сказываются на механических свойствах КТМ.

Совмещение термопластичных матриц с непрерывным наполнителем можно осуществлять различными способами [5, 29].

Наиболее широко известны растворная, пленочная, электронно-ионная (порошковая) и волоконная технологии [12, 13, 16, 17].

Растворная технология основана на двух- или трехкратной пропитке наполнителя раствором связующего.

Известно, что вязкость расплава термопластов зависит от их молекулярной массы [29, 46]. Аналогичная зависимость наблюдается и для растворов термопластов (рис. 1). Кроме того, вязкость раствора зависит от концентрации полимера в растворителе (рис. 2).

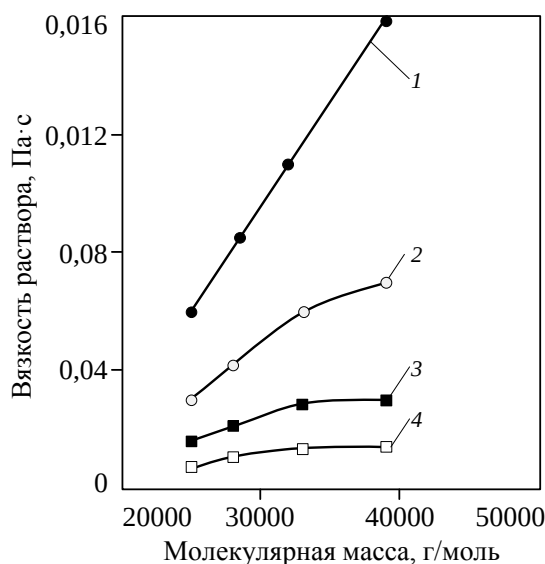


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора полисульфона в метиленхлориде от молекулярной массы полисульфона при концентрации раствора 8 (1), 6 (2), 4 (3) и 2% (4)

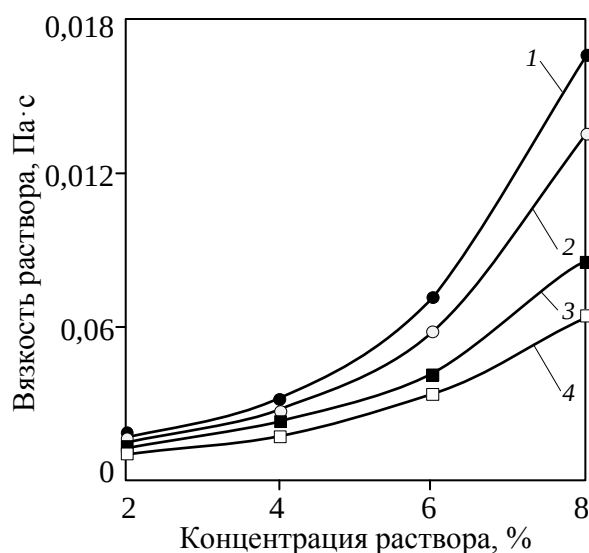


Рис. 2 Зависимость вязкости раствора полисульфона в метиленхлориде от его концентрации при молекулярной массе 39000 (1), 34000 (2), 28000 (3) и 26000 г/моль (4)

Из полученных данных видно, что для качественной пропитки тканого наполнителя требуется двух-, четырехкратная пропитка наполнителя низкоконцентрированным раствором термопласта с обязательной сушкой каждого слоя.

К недостаткам растворной технологии следует отнести:

- растворимость термопластов в ограниченном числе растворителей;
- токсичность растворителей, трудности их рекуперации для вторичного использования;
- наличие остатков растворителя в препреге.

Пленочная технология основана на поочередной укладке наполнителя и пленочного связующего с последующим формованием листа или изделия в гидропрессах или автоклавах.

Самой сложной операцией по данной технологии является получение пленочного связующего требуемой толщины и габарита. Способ получения пленочного связующего влияет на свойства матрицы, а следовательно, и на свойства КТМ.

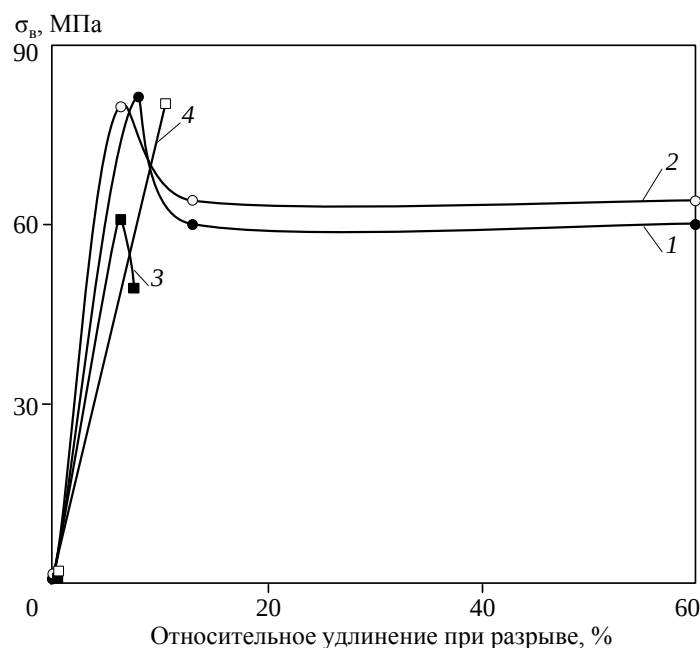


Рис. 3. Диаграммы разрушения образцов полисульфона, полученных разными способами: 1 – литые под давлением; 2 – пленка экструзионная; 3 – пленка поливная; 4 – леска экструзионная

Установлено (рис. 3, кривые 1 и 2), что связующее, полученное из пленочного полисульфона, обладает гораздо большей прочностью и деформативностью, чем из пленок, полученных из раствора того же полисульфона в метиленхлориде (концентрация 6–8%) (кривая 3) и находится на уровне литевых образцов (кривая 1).

Электронно-ионная (порошковая) технология основана на осаждении порошкового связующего на наполнитель (лента, ткань) за счет электростатического притяжения и последующего его оплавления. Значительный вклад в развитие данной технологии внес О.Р. Юркевич с сотрудниками (ИММС НАН Беларуси) [10, 35, 47]. В работах исследовано влияние размеров частиц связующего, значений диэлектрических свойств и способа получения порошкового связующего на свойства получаемых ПКМ (КТМ).

Показано, что диэлектрические свойства порошковых связующих отличаются от аналогичных характеристик монолитных полимеров (табл. 6 и 7).

Таблица 6

Электрические свойства полимерных материалов*

Материал	Монолит			Полидисперсный материал		
	ρ_v , Ом·м	ε	$\text{tg } \delta$	ρ_v , Ом·м	ε	$\text{tg } \delta$
ПКА (х.о.)	$2 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$	3,6–4	$(2,2-3) \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{12}$	4,3	$5,6 \cdot 10^{-2}$
ПКА (м.и.)	$2 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17}$	3,6–4	$(2,2-3) \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	4,1	$4,5 \cdot 10^{-2}$
П610 (х.о.)	$4 \cdot 10^{16}$	3,4–4	$(1,7-3) \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{13}$	4,1	$4,2 \cdot 10^{-2}$
П610 (м.и.)	$4 \cdot 10^{16}$	3,4–4	$(1,7-3) \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{16}$	4	$3,1 \cdot 10^{-2}$
ПЭВП	10^{19}	2,1–2,4	$(2-5) \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{15}$	2,3	$6,8 \cdot 10^{-4}$
ПП	$10^{18} - 10^{19}$	2,2	$(2-5) \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{15}$	2,1	$6,2 \cdot 10^{-4}$
ПТ	$(1-3) \cdot 10^{18}$	3,2	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{13}$	3,5	$1,9 \cdot 10^{-2}$
ПВБ	$8 \cdot 10^{16}$	3,4	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{14}$	3,5	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Ф-3П	10^{20}	2,3–2,6	10^{-2}	$3,5 \cdot 10^{16}$	2,6	$0,9 \cdot 10^{-2}$
Ф-4М	10^{18}	1,9–2,1	$(8-15) \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{15}$	2,2	$1,2 \cdot 10^{-3}$
П-ЭП-177	—	4,7	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{12}$	5,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$
ПАИС-104	—	—	—	$3,4 \cdot 10^{13}$	1,8	$1,4 \cdot 10^{-2}$

* Механическое измельчение – м.и.; химическое осаждение – х.о.

Таблица 7

Теплофизические свойства полимерных материалов*
в монолитном и дисперсном состояниях

Материал	Монолит			Полидисперсный материал		
	λ , Вт/(м·К)	$a' \cdot 10^7$, м ² /с	c_p , кДж/(кг·К)	$\lambda_{эф}$, Вт/(м·К)	$a' \cdot 10^7$, м ² /с	c_p , кДж/(кг·К)
ПКА (х.о.)	0,25	1,18	1,92	0,081	1,08	3,4
ПКА (м.и.)	—	—	—	0,101	1,3	1,7
П610 (х.о.)	0,315	1,32	1,87	0,089	1,42	2,08
П610 (м.и.)	—	—	—	0,099	1,48	1,62
ПЭВП	0,278	1,6	1,86	0,087	1,25	3,39
ПП-5	0,16	0,16	1,9	0,082	—	—
ПТ А-1	0,131	1,2	0,78	0,072	0,94	1,78
ПВБ КЛ	0,271	1,7	1,25	0,084	0,96	3,85
Ф-3П	0,233	—	0,92	0,074	0,77	1,74
Ф-4М	0,256	—	1,05	0,072	1,02	2,08
П-ЭП-177	0,132	1,4	1,48	0,084	0,98	2,04
ПАИС-104	—	—	—	0,122	—	—

* Механическое измельчение – м.и.; химическое осаждение – х.о.

Волоконная технология основана на получении препрегов в виде тканых полуфабрикатов, состоящих из армирующих (неплавких) и матричных (плавких) волокон с регулируемой структурой.

Основной вклад в развитие волоконной технологии в России внесли В.С. Головкин с сотрудниками (МАТИ–РГТУ, г. Москва) [48, 49].

Использование связующего в виде волокон позволило реализовать различные текстильные структуры и формы в виде технических тканей, нетканых иглопробивных материалов, плетеных шнуров, трикотажа. Полученные по волоконной технологии композиционные материалы характеризуются широким разнообразием состава, текстурных и геометрических характеристик.

К недостаткам волоконной технологии можно отнести:

- отсутствие выпуска плавких волокон в Российской Федерации (имеется производство только волокон из полиамида-6 и опытное производство из полипропилена);
- технология получения тканых полуфабрикатов разработана только для органоластиков на основе полиамида-6 и армирующих волокон на основе СВМ, терлона и фенилона.

Из перечисленных способов только растворная и волоконная технологии обеспечивают качественную пропитку наполнителя связующим и высокий уровень механических свойств композиционного материала. Однако использование растворителей требует создания громоздких и дорогостоящих рекуперационных устройств, а пропитка проводится в 2–3 этапа. Кроме того, не все термопластичные связующие можно растворить в каком-либо растворителе и не все термопласты склонны к волокнообразованию.

Низкие механические свойства КТМ при использовании разных способов совмещения связаны, как правило, с плохим качеством пропитки наполнителя высоковязким расплавом связующего. Последующее прессование пластика практически не сказывается на глубине пропитки наполнителя связующим: волокна остаются сухими, не связанными между собой. Только если перед совмещением со связующим наполнитель обработать аппретом или пропитать промежуточный слой, то, независимо от технологии совмещения, прочностные характеристики КТМ будут аналогичны свойствам КТМ, полученного по растворной технологии [50].

В зависимости от физического состояния, природы связующего и вида наполнителя можно выбирать экономически и технологически выгодный способ совмещения, не снижая при этом эксплуатационные свойства пластика.

Обсуждение и заключения

Проведенные исследования и научно-технические литературные данные показали, что в качестве связующих ПКМ могут быть использованы любые термопласты, допускающие технологические операции изготовления из них препрегов с последующим формованием деталей.

Показано, что в качестве связующих ПКМ целесообразно применять суперконструкционные термопласты, обладающие повышенной теплостойкостью, прочностными, пожаробезопасными свойствами и низким водопоглощением.

Установлено, что свойства термопластичных связующих зависят от молекулярной массы – с ростом ее значений увеличиваются температуры стеклования и начала деструкции, прочностные и деформационные свойства, вязкость расплава при этом монотонно увеличивается.

Показано, что при выборе термопластичной матрицы необходимо знать не только физико-механические и теплофизические свойства полимера, но и предысторию его получения (порошок, пленка, волокна, гранулы), а также технологию получения препрега.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. 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.
4. Каблов Е.Н. Наука как отрасль экономики //Наука и жизнь. 2009. №10. С. 6–12.
5. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 4–40.
6. Ноздрин Л.В., Короткова В.И., Бейдер Э.Я. Термопластичные полимеры для конструкционных материалов. Обзор //Технология. Сер. «Конструкции из композиционных материалов». 1991. №1. С. 3–10.
7. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии. 2008. С. 100–570.

8. Перов Б.В. Термопласты, наполненные волокнами /В кн. Термопласты конструкционного назначения; Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия. 1975. С. 187–216.
9. Термопласты конструкционного назначения /Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия. 1975. 240 с.
10. Довгяло В.А., Зиновьев С.Н., Померанцева К.П., Юркевич О.Р. О влиянии технологии препрегов на конструкционные свойства углепластиков //Доклады АН БССР. 1986. Т. 30. №3. С. 237–239.
11. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 277–286.
12. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2008. С. 30–32, 62–72.
13. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Лебедева О.В. Армированные пластики на основе термопластичных связующих //Технология. Сер. «Конструкции из композиционных материалов». 1991. №1. С. 10–21.
14. Михайлин Ю.А. Термопластичные композиционные материалы //Полимерные материалы. 2007. №7. С. 8.
15. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. М.: Научные основы и технологии. 2009. 658 с.
16. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии /Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия. 2009. 560 с.
17. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошмян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия. 1990. 238 с.
18. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 5–11.
19. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов //Труды БГТУ. Сер. «Химия, технология органических веществ и биотехнологии». 2013. №4. С. 145–149.
20. Петрова Н.А. Стеклопластики и их сырьевое обеспечение в России //Полимерные материалы. 2008. №11. С. 33–36.
21. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Малышенко С.В. Композиционные термопластичные материалы – способы получения и переработки //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №10. С. 10–17.
22. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 01 (viam-works.ru).
23. Бейдер Э.Я., Малышенко С.В., Петрова Г.Н. Композиционные термопластичные материалы – свойства и способы переработки //Пластические массы. 2013. №7. С. 56–60.
24. Углеродные волокна и углекомпозиаты: Пер. с англ. /Под ред. Э. Фитцера. М.: Мир. 1988. 336 с.
25. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Барботько С.Л. Стеклопластики на термопластичной матрице //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 03 (viam-works.ru).
26. Агафонова А.С., Кондрашов С.В. Особенности технологии изготовления монолитного стеклопластика радиотехнического назначения (МСРТ) //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 30–33.
27. Комаров Г.А. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике //Полимерные материалы. 2009. №2. С. 5–9.
28. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 253–260.
29. Петрова Г.Н. Направленная модификация полисульфонов и создание на их основе литевых и композиционных материалов: Автореф. дис. к.т.н. М.: ВИАМ. 2011. С. 10–27.
30. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Чеботарев В.П., Ловков С.С., Сазиков В.И. Регулирование свойств полисульфонов за счет модификации //Пластические массы. 2010. №12. С. 23–27.

31. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 62–90.
32. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе //Полимерные материалы. 2005. №8. С. 12–23.
33. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф. Влияние аппретов на свойства термопластичных стеклопластиков //Труды ВИАМ. 2014. №9. Ст. 07 (viam-works.ru).
34. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Дыкун М.И. Аппретирование углеродных волокон-наполнителей термопластичных карбопластиков //Труды ВИАМ. 2014. №10. Ст. 03 (viam-works.ru).
35. Заборская Л.В., Юркевич О.Р., Довгяло В.А., Писанова Е.В. Исследование закономерностей совмещения дисперсного полисульфона с армирующими волокнами при получении композитных материалов //Механика композитных материалов. 1991. №3. С. 403–407.
36. Устинов В.А., Бейдер Э.Я. Применение композиционных материалов с термопластичной матрицей //Конструкции из композиционных материалов. 1991. №1. С. 21–28.
37. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В. Пожаробезопасные литьевые термопласты и термоэластопласты //Труды ВИАМ. 2013. №11. Ст. 02 (viam-works.ru).
38. Абросимов А.П. Европейский рынок термопластичных эластомеров и современные тенденции //Промышленное производство и использование эластомеров. 2010. №3. С. 29–34.
39. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н. и др. Термопластичные эластомеры для замены резин //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 302–308.
40. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В. и др. Термоэластопласты – новый класс полимерных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 20–25.
41. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты. М.: Наука. 2004. С. 5–12.
42. Новокшионов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Оптимизация свойств маслостойких термопластичных эластомерных композиций //Пластические массы. 2009. №3. С. 24–27.
43. Михайлин Ю.А., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов //Пластические массы. 2002. №2. С. 14–21.
44. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы. М.: Химия. 1980. 472 с.
45. Бейдер Э.Я. Аэродисперсные покрытия в изделиях авиационной техники: Автореф. дис. ... к.т.н. М.: ВИАМ. 1970. С. 10–25.
46. Юркевич О.Р. Основы технологии композиционных материалов и покрытий, формируемых в газодисперсных полимерных потоках: Автореф. дис. ... д.т.н.: Гомель: ИММС. 1985. С. 12–36.
47. Юркевич О.Р. О характере растекания полимерной капли по поверхности твердого тела //Новое в реологии полимеров. 1981. Ч. 2. С. 126–128.
48. Головкин Г.С., Гончаренко В.А., Дмитренко В.П. Волоконная технология термопластичных композиционных материалов. М.: МАИ. 1993. 232 с.
49. Головкин Г.С., Рыбкина Е.Г. и др. Тканые полуфабрикаты органопластов из плавких и неплавких волокон /В сб. Вопросы авиационной науки и техники. Сер. «Авиационные материалы». М.: ВИАМ. 1988. №1. С. 15–20.
50. Михайлин Ю.А. Термореактивные связующие ПКМ //Полимерные материалы. 2008. №10. С. 14–19.

УДК 678.747.2

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-6-6

А.А. Платонов¹, М.И. Душин¹

КОНСТРУКЦИОННЫЙ УГЛЕПЛАСТИК ВКУ-25 НА ОСНОВЕ ОДНОНАПРАВЛЕННОГО ПРЕПРЕГА

Приведены результаты работ, выполненных в ВИАМ, по разработке высокопрочного полимерного композиционного материала нового поколения на основе углеродного жгутового наполнителя и расплавленного эпоксидного связующего. Представлены сравнительные упруго-прочностные характеристики полученного углепластика. Полученные результаты показывают, что разработанный углепластик ВКУ-25 не уступает по упруго-прочностным свойствам своим импортным аналогам.

Ключевые слова: композиционный материал, углепластик, однонаправленный препрег, автоматизированная выкладка препрега.

The results of works on development of high-strength polymer composite material of new generation on the basis of a carbon UD fiber and hotmelt resin fulfilled at VIAM are represented in article. Comparative elastic and strength characteristics of the cured composite are submitted. The received results show that the developed carbon composite VKU-25 is not inferior import analogs on its elastic and strength properties.

Keywords: the composite material, carbon fiber, unidirectional prepreg, prepreg lay-automatic.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Несмотря на то, что использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) в авиационной технике занимает в настоящее время относительно малую долю от их общего объема потребления, композиционные материалы находят наиболее специфическое и эффективное применение именно в этой области. В авиационной технике требования к свойствам материалов обычно выше, чем в других областях применения, это относится к таким важным характеристикам, как малая масса, высокие прочность и жесткость и хорошая стойкость к усталостным напряжениям. Композиты, особенно с высокими эксплуатационными характеристиками, являются единственными существующими в настоящее время материалами, отвечающими данным требованиям. Использование композитов в конструкциях летательных аппаратов позволяет добиться существенных результатов в снижении массы, увеличении надежности и ресурса [1, 2]. Объем их применения в современной авиационной технике постоянно возрастает, и если 30 лет назад на них приходилось всего 5% от массы авиационного планера, то в настоящее время объем применения композитов достигает 50% от массы авиационного планера, обеспечивая ее снижение на 20–25% [3, 4].

Наибольшее распространение при производстве силовых конструкций летательных аппаратов получили углепластики на основе эпоксидных связующих. Препреги (полуфабрикаты) углепластиков традиционно получали с применением растворной технологии, т. е. использовали полимерные связующие с высоким содержанием растворителя, как правило – спирто-ацетоновой смеси. Растворная технология имеет следующие недостатки: в препрегах имеется значительное количество летучих, которые необходимо удалять при формовании, отклонение содержания связующего в препрегах находится в пределах $\pm 4\%$, значительное количество растворителя необходимо улавливать специальными очистными сооружениями [5, 6]. При переходе на расплавные

связующие все вышеперечисленные недостатки исчезают, при использовании расплавов связующих избавляются от растворителей, нанос связующего регулируется зазорами между валами технологического оборудования для изготовления препрегов, что приводит к снижению разброса по содержанию связующего в пределах $\pm 2\%$ [7, 8].

При изготовлении наиболее ответственных высоконагруженных композитных конструкций авиационной техники используются углепластики на основе однонаправленных жгутов [9, 10]. Такие углепластики обладают высокой прочностью и жесткостью, а их использование позволяет при проектировании конструкции заложить заданное количество волокон в нужном направлении, тем самым обеспечивая необходимую заданную прочность и жесткость в различных направлениях приложения нагрузки [11, 12].

В свою очередь, использование однонаправленных препрегов при изготовлении изделий дает возможность применять автоматизированные технологии выкладки (AFP и ATL). Использование таких автоматизированных технологий выкладки препрегов позволяет получить ряд преимуществ по сравнению с традиционной ручной выкладкой, а именно: более высокие производительность и качество структуры композита благодаря более качественной и плотной укладке препрега, снижение трудоемкости процесса выкладки препрега и сокращение времени производства, а также точность и стабильность процесса выкладки заготовок [13, 14].

В данной работе исследованы основные упруго-прочностные характеристики углепластика ВКУ-25, разработанного в ВИАМ в рамках федеральной целевой программы в соответствии с техническими требованиями, предъявляемыми авиационными конструкторскими бюро [15].

Материалы и методы

Углепластик марки ВКУ-25 изготавливают методом автоклавного формования из препрега на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212, разработанного в ВИАМ, и углеродных нитей марки HTS-45 12k E23 фирмы Toho Tenax (рис. 1).

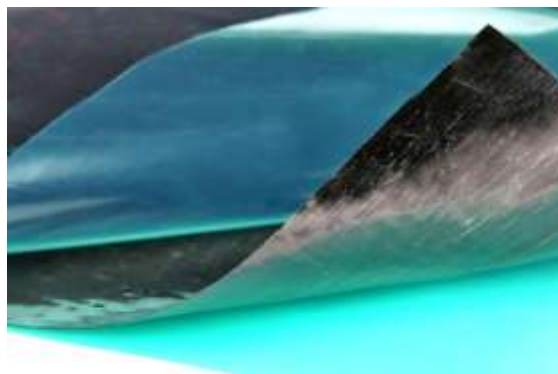


Рис. 1. Внешний вид препрега марки ВКУ-25

Препрег углепластика ВКУ-25 получен по расплавной технологии методом пропитки на специализированном участке изготовления препрегов ВИАМ. Нарботка препрега осуществлена на пропиточной установке Coateama BL-2800.

При исследовании упруго-прочностных характеристик применяли следующие стандарты: определение предела прочности и модуля упругости при растяжении по ASTM D 3039/D 3039M; определение предела прочности и модуля упругости при сжатии по ASTM 6641/D 6641; определение предела прочности при изгибе по ASTM D 7264/D 7264M; определение предела прочности при межслойном сдвиге (метод короткой балки) по ASTM D 2344/D 2344M.

Насыщение образцов в различных агрессивных жидкостях и средах проводили согласно ГОСТ 12020–72.

Испытания образцов проводили на испытательных машинах W+b LFM 250 (Швейцария), Zwick Roell Z-100 и Z-400 (Германия).

Результаты

При проведении научно-исследовательской работы по паспортизации углепластика ВКУ-25 определены его физические и упруго-прочностные характеристики. По результатам проведенных испытаний на углепластик марки ВКУ-25 выпущен паспорт №1846.

При проведении испытаний углепластика ВКУ-25 получены свойства, не уступающие свойствам соответствующих зарубежных аналогов (см. таблицу).

Сравнительные характеристики однонаправленных углепластиков

Свойства	Направление приложения нагрузки	Значения свойств для углепластика		
		КМУ-15тл	Сусом 985-37%-AS4	ВКУ-25
Предел прочности при растяжении при 20°C, МПа	0°	1370	1980	2180
	90°	–	40	50
Модуль упругости при растяжении при 20°C, ГПа	0°	120	130	135
	90°	–	8,3	8,4
Предел прочности при сжатии при 20°C, МПа	0°	840	1240	1190
Модуль упругости при сжатии при 20°C, ГПа	0°	–	120	115
Максимальная рабочая температура, °C	–	80	120	120

Если сравнивать упруго-прочностные характеристики углепластика ВКУ-25 с его ближайшими аналогами – отечественным углепластиком КМУ-15тл на основе однонаправленной углеродной ленты УОЛ-300-1А и зарубежным углепластиком Сусом 985-37%-AS4 на основе углеродных жгутов AS4 – то можно видеть, что углепластик ВКУ-25 имеет значительное преимущество по прочности при растяжении и сжатии, более высокий модуль упругости при растяжении и более высокую максимальную рабочую температуру, чем углепластик КМУ-15тл. В сравнении с зарубежным углепластиком Сусом 985-37%-AS4 характеристики разработанного углепластика ВКУ-25 находятся приблизительно на одном уровне, имея превосходство в прочности 10% при растяжении в направлении приложения нагрузки 0° и 90°.

Препрег углепластика ВКУ-25 выпускается двух типов – с поверхностной плотностью 206 и 308 г/м². Пластики, полученные на их основе, имеют толщину монослоя 0,131±0,007 и 0,215±0,025 мм соответственно.

Проведенные в ходе паспортизации испытания показали высокий уровень сохранения прочностных свойств углепластика ВКУ-25 после теплового старения материала при 120°C в течение 2000 ч (рис. 2). Видно, что пределы прочности при изгибе и сдвиге остаются почти на уровне исходных значений даже после термостарения материала в течение 2000 ч.

Сохранение прочностных свойств при изгибе и сдвиге после ускоренного старения (в течение 3 мес при температуре 60°C и влажности 85%), 3 мес экспозиции в камере тропического климата, а также воздействия нижнего значения температуры среды при эксплуатации (при температуре: 65°C в течение 3 мес) подтверждает высокую стойкость углепластика ВКУ-25 к эксплуатационным факторам (рис. 3).

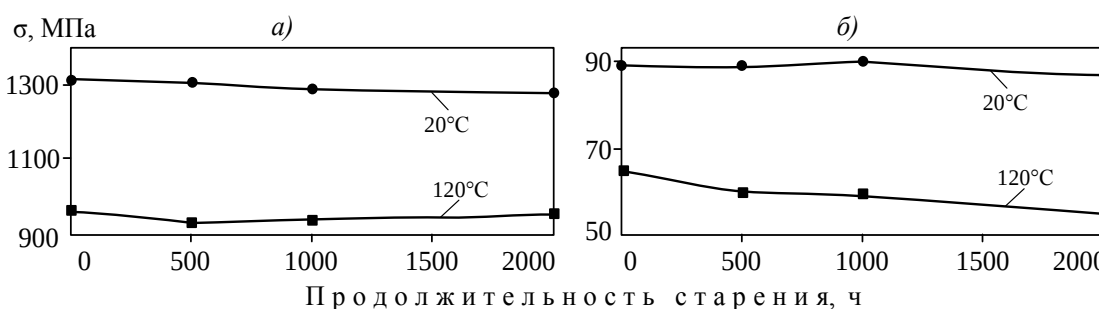


Рис. 2. Пределы прочности при изгибе (а) и сдвиге (б) углепластика ВКУ-25 после теплового старения

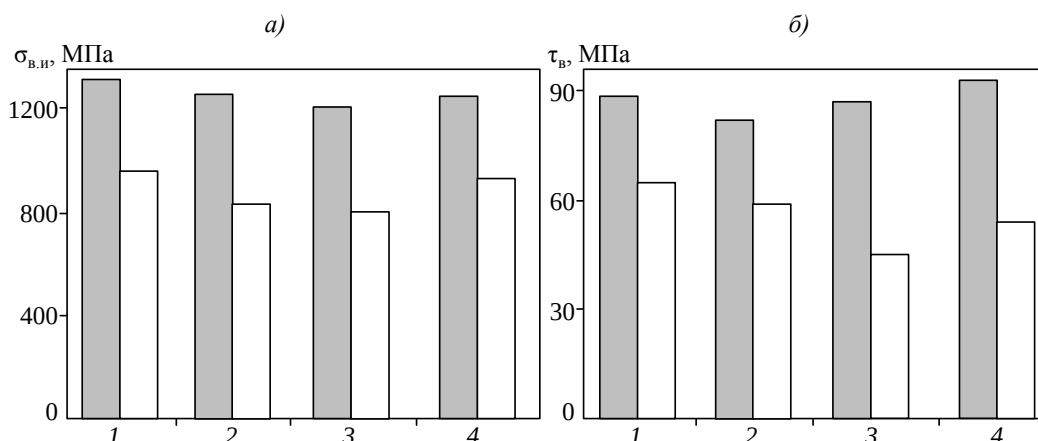


Рис. 3. Пределы прочности при изгибе (а) и сдвиге (б) углепластика ВКУ-25 при температуре испытания 20 (■) и 120°C (□) после 3 мес экспозиции:

1 – в исходном состоянии; 2 – при температуре 120°C; 3 – в камере тропического климата; 4 – при температуре -65°C

Прочностные характеристики при изгибе и сдвиге после экспозиции в воде, во влажной среде, топливе ТС-1, масле ИПМ-10, гидравлической жидкости НГЖ-5У в течение 3 мес представлены на рис. 4.

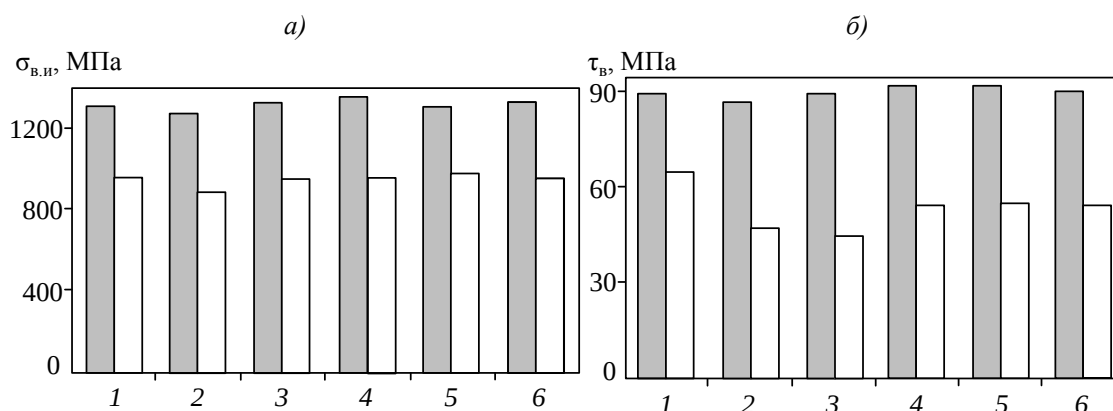


Рис. 4. Пределы прочности при изгибе (а) и сдвиге (б) углепластика ВКУ-25 при температуре испытания 20 (■) и 120°C (□) после 3 мес экспозиции:

1 – в исходном состоянии; 2 – в воде; 3 – во влаге; 4 – в топливе; 5 – в масле; 6 – в гидравлической жидкости

Углепластик марки ВКУ-25 рекомендован для применения в деталях и конструкциях авиационной техники, эксплуатирующихся при температурах в диапазоне от -60 до +120°C, так как испытания показали, что в этом температурном интервале происходят изменения характеристик углепластика. Сохранение прочностных характеристик при повышенной температуре испытания составляет не менее 60% при различных видах нагружения.

Обсуждение и заключения

При проведении работы разработан новый высокотехнологичный полуфабрикат (препрег) полимерного композиционного материала на основе высокодеформативного эпоксидного связующего и армирующего наполнителя в виде углеродной нити, позволяющий получать ПКМ, не уступающий по характеристикам зарубежным аналогам. Все проведенные исследования свидетельствуют о высоком качестве полуфабриката. Разработанная технология внедрена на производстве в ВИАМ.

Углепластик ВКУ-25 прошел полный цикл испытаний в соответствии с программой паспортизации авиационных материалов, в ходе которых определены основ-

ные упруго-прочностные характеристики, стойкость к воздействию агрессивных сред, специальных жидкостей, масел и топлив, стойкость к долговременному воздействию природных климатических условий в различных климатических зонах, испытания на термовлажностное старение и долговременную тепловую прочность. В результате проведенных испытаний установлено, что разработанный углепластик имеет высокий уровень сохранения упруго-прочностных свойств (>60%) после воздействия различных факторов, что подтверждает возможность их применения в деталях авиационной техники во всеклиматических условиях.

В настоящее время углепластик ВКУ-25 на основе однонаправленного препрега проходит квалификационные испытания и опробование на производственных предприятиях с целью его дальнейшего применения в изделиях авиационной техники, из этого материала планируется изготавливать элементы конструкции мотогондолы двигателя ПД-14 для самолета МС-21. Работы проводятся совместно с ОАО «Авиадвигатель».

ЛИТЕРАТУРА

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.
2. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 292–301.
3. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 231–242.
4. Гришина О.И., Кочетов В.Н., Шавнев А.А., Серпова В.М. Аспекты применения высокопрочных и высокомодульных волокнистых металлических композиционных материалов авиационного назначения (обзор) //Труды ВИАМ. 2014. №10. Ст.05 (viam-works.ru).
5. Тимошков П.Н., Хрульков А.В. Современные технологии переработки полимерных композиционных материалов, получаемых методом пропитки расплавным связующим //Труды ВИАМ. 2014. №8. Ст.04 (viam-works.ru).
6. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Свойства и назначение композиционных материалов на основе клеевых препрегов //Труды ВИАМ. 2014. №8. Ст.06 (viam-works.ru).
7. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
8. Душин М.И., Хрульков А.В., Раскутин А.Е. К вопросу удаления излишков связующего при автоклавном формовании изделий из полимерных композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №1. Ст. 03 (viam-works.ru).
9. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
10. Способ получения изделия из композиционного материала: пат. 2448808 Рос. Федерация; опубл. 05.10.2010.
11. Постнов В.И., Петухов В.И., Казаков И.А., Абрамов П.А., Постнов А.В., Сенаторова О.Г., Железина Г.Ф. Изготовление из МПКМ конструктивных элементов планера самолета и особенности их формообразования //Авиационные материалы и технологии. 2009. №3. С. 10–19.
12. Душин М.И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р. Выбор технологических параметров автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 20–26.
13. Раскутин А.Е. Конструкционные углепластики на основе новых связующих расплавного типа и тканей PORCHER //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. №5. Ст. 01 (materialsnews.ru).
14. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
15. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ в конструкциях перспективных двигателей разработки ОАО «Авиадвигатель» //ИБ «Пермские авиационные двигатели». 2014. №31. С. 43–47.

УДК 678.067.5:614.814.41

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-7-7

*А.О. Курносов¹, И.И. Соколов¹, Д.А. Мельников¹, Т.Э. Топунова¹***ПОЖАРОБЕЗОПАСНЫЕ СТЕКЛОПЛАСТИКИ ДЛЯ ИНТЕРЬЕРА ПАССАЖИРСКИХ САМОЛЕТОВ (обзор)**

Представлены сведения о разработанных в ВИАМ стеклопластиках, применяемых в интерьере пассажирских самолетов. Указаны основные требования по пожаробезопасности к таким материалам. Рассмотрены методики определения горючести и дымообразования полимерных материалов. Приведены основные характеристики пожаробезопасных материалов на основе различных типов связующих и стеклянных наполнителей. Описана технология изготовления панелей интерьера различной кривизны методом «crush core».

Ключевые слова: *стеклопластики, фенолформальдегидные связующие, горючесть, тепловыделение, дымообразование, трехслойные панели.*

The article presents information about fiberglass for interior of passenger aircraft developed at VIAM. The basic requirements of fire safety for such materials are pointed out. Methods for determining the combustibility and smoke generation of polymer materials are considered. Main characteristics of fireproof materials based on various types of binders and glass materials are represented. The technology of manufacture of interior panels of different curvature by using the method «crush core» is described.

Keywords: *fiberglass, phenol-formaldehyde binders, combustibility, heat release, smoke formation, sandwich panels.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Основным элементом интерьера современных пассажирских самолетов являются трехслойные сотовые конструкции, что объясняется сочетанием в них довольно высокой прочности и жесткости с низкой плотностью по сравнению с традиционными монолитными материалами. Важнейшими требованиями, предъявляемыми к таким панелям по Авиационным правилам АП-25, являются низкое тепловыделение, негорючесть и слабое дымообразование. Это связано с тем, что, согласно статистике, в случае аварийной посадки до 40% людей гибнут от термических травм и отравления продуктами горения и дымообразования [1, 2].

В нашей стране задача создания пожаробезопасных стеклопластиков и трехслойных конструкций для интерьеров салонов пассажирских самолетов стала особо актуальной в 70-х годах прошлого века при создании широкофюзеляжных пассажирских самолетов, способных перевозить 350 и более пассажиров. Первоначально решалась задача снижения горючести материалов без учета их дымообразующей способности и тепловыделения при горении. Так, в 1973 г. был разработан метод оценки горючести материалов и выпущен ОСТ 1 90094–73 «Полимерные материалы. Метод определения горючести декоративно-отделочных и конструкционных материалов». По степени горючести материалы были классифицированы на следующие группы:

1-я группа – трудносгорающие авиационные материалы – образец такого материала при испытании в течение 12 с в вертикальном положении в стандартном пламени после выноса из пламени не горит, не тлеет и имеет среднюю длину обуглившейся части не более 170 мм, горение выпавших капель не более 3 с;

2-я группа – самозатухающие авиационные материалы – при аналогичных испытаниях на горючесть образцы после удаления пламени должны иметь остаточное горение не более 15 с, среднюю длину обуглившейся части не более 170 мм, а горение выпавших капель должно длиться не более 5 с;

3-я группа – медленносгорающие авиационные материалы – скорость распространения стандартного пламени при испытаниях на горючесть после воздействия на горизонтально расположенный образец не более 60 мм в минуту;

4-я группа – сгорающие материалы, образцы которых при испытаниях не соответствуют требованиям, предъявляемым к первым трем группам [3, 4].

При прогнозировании развития пожара важно учитывать скорость выделения тепла, особенно в замкнутых объемах, так как это позволяет оценить такие показатели, как скорость распространения пламени по материалам, изменение размера очага пожара, повышение температуры в замкнутом пространстве, а следовательно, оценить допустимое время эвакуации, расход средств на тушение пожара.

В ВИАМ были разработаны трехслойные конструкции на основе бумажного сотового наполнителя типа Nomex, обшивок из стеклотканей марок Т-45(П)-76, Т-15(П)-76 из полых стеклянных волокон и эпоксизоцианатного связующего ЭП-2МК [5]. На предприятии ОНПП «Технология» было организовано производство полимерного сотопласта ПСП-1 из отечественного сырья – фенилоновой бумаги. Декоративную отделку панелей интерьера обеспечивали специальными пленками марки ПДОАЗ-25. Масса таких панелей составляла 2,0–2,6 кг/м², и они полностью обеспечивали требования, предъявляемые в то время по горючести к панелям интерьера самолетов Ил-86, Ту-154, Ту-134, Як-40 и Як-42 [6, 7].

С накоплением опыта применения огнезащитных материалов выяснилось, что многие антипирены, снижая горючесть материалов, одновременно существенно увеличивают выделение дыма и токсичных веществ. Поэтому в 1975 г. был разработан метод оценки дымообразующей способности авиационных неметаллических материалов и выпущен ОСТ 1.90178–75, преобразованный в дальнейшем в ГОСТ 24632–81 «Полимерные материалы. Метод определения дымообразования». Сущность метода заключается в измерении интенсивности светового потока, проходящего через задымленное пространство в герметичной камере при термическом разложении образца.

В дальнейшем для изготовления деталей интерьера (багажные полки, перегородки, панели и др.) были разработаны трудносгораемые стеклопластики и микросферостеклотекстолиты на основе самозатухающего связующего ЭДТ-69Н [8].

В 80-е годы ужесточились требования по пожаробезопасности самолетов. К основным требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам, используемым для внутренней декоративной отделки салонов пассажирских самолетов, по АП-25, добавилось требование по уровню тепловыделения [8, 9]. При этом максимальная скорость тепловыделения и общее количество тепла за 2 мин не должно превышать 65 кВт/м² и 65 кВт·мин/м² соответственно.

Зарубежные производители материалов для авиационной промышленности (CYTEC Engineering Materials Inc., Cyanamid Fothergill, Hexel и другие) широко используют фенолформальдегидные связующие для изготовления материалов интерьера (стеклопластики, трехслойные сотовые панели, полимерные наполнители-сферопласты), обеспечивающих высокие характеристики по пожаробезопасности. Отличительной особенностью этих связующих являются низкое содержание свободного фенола (4–5%), жизнеспособность, обеспечивающая получение препрегов со сроком хранения до 3 мес, и достаточно высокая скорость отверждения при умеренной температуре (до 140°C).

В ВИАМ разработано отечественное фенольное связующее ФП-520, обладающее схожими химико-технологическими свойствами с зарубежными аналогами. Это связующее позволяет изготавливать сотовые панели, отвечающие требованиям АП-25 по тепловыделению. Панели интерьера с обшивками из стеклопластика на основе фенольного связующего ФП-520 и полимерных сот ПСП-1 используют в настоящее время на пассажирских самолетах Ту-204, Ве-200 и Ил-96. Однако у материалов СТ-520 и МСТ-9П на основе связующего ФП-520 существуют недостатки – это большой разброс значений тепловыделения (от 60 до 119 кВт/м²) и низкая прочность при отрыве обшивок от сот (1,85 МПа). Для получения качественного интерьера необходима прочность 2,0–2,5 МПа. Поэтому в начале 2000-х годов в ВИАМ проведены работы по модификации фенольного связующего ФП-520 гидроксидом алюминия [10, 11].

Основными преимуществами модифицированного гидроксидом алюминия стеклопластика марки СТ-ФПР-520Г по сравнению с предшествующими немодифицированными материалами являются низкое и стабильное тепловыделение по всей площади панелей и повышенная прочность при отрыве обшивок от сот.

Так, при толщине 2 мм стеклопластик марки СТ-ФПР-520Г имеет максимальную скорость выделения тепла 53 кВт/м², что в 2 раза ниже аналогичной характеристики для стеклопластика без гидроксида алюминия (119 кВт/м²), а при толщине 4 мм скорость выделения тепла еще меньше и равна 29 кВт/м². Общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин у стеклопластиков толщиной 2–4 мм составляет <5 кВт·мин/м², вместо 61 кВт·мин/м² у немодифицированных материалов. Стеклопластики на основе модифицированного связующего использовали для изготовления конструкций интерьера самолета Ту-214.

Для изготовления стеклопластиковых деталей и обшивок трехслойных сотовых панелей интерьера (в том числе для изготавливаемых бесклеевым методом) в ВИАМ разработан стеклопластик марки ВПС-39П на основе полый стеклоткани Т-15(П)-76 и фенолформальдегидного связующего РС-Н. Данное связующее представляет собой высококонцентрированный раствор жидких олигомеров резольного и новолачного типа, в составе которого не содержится остродефицитных и экологически опасных фосфорсодержащих ингибиторов горения [12].

Трехслойные сотовые конструкции на основе полимерной сотовой панели высотой 10 мм марки ПСП-1-2,5-48 с обшивками из двух слоев стеклопрепрега на основе стеклоткани Т-15(П)-76 и связующего РС-Н имеют следующие показатели: скорость выделения тепла – до 23 кВт/м², общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин – до 2 кВт·мин/м², по горючести материал относится к классу самозатухающих, а прочность при отрыве обшивок от сот составляет 2,3 МПа [13]. В табл. 1 представлены основные прочностные и пожаробезопасные свойства стеклопластиковых панелей для интерьера на основе фенолформальдегидных связующих марок ФП-520, ФП-520Г и РС-Н с сотовым наполнителем ПСП-1-2,5-48 ($h=10$ мм).

Таблица 1

Свойства стеклопластиковых панелей интерьера

Свойства	Значения свойств стеклопластика		
	СТ-520	СТ-ФПР-520Г	ВПС-39П
Горючесть	Самозатухающий		
Дымообразование	Слабодымящий		
Максимальная скорость тепловыделения, кВт/м ²	54	39	23
Тепловыделение за 2 мин, кВт·мин/м ²	51	9	2
Предел прочности при равномерном отрыве, МПа	2,1	3,2	2,3
Усилие отдира обшивки от сот, Н·м/м	9,6	15,0	10,7
Предел прочности при изгибе, МПа	154,0	242,0	158,3

Для изготовления панелей интерьера самолетов в настоящее время используют две основные технологии: вакуумное и прессовое формование. Каждая из данных технологий имеет свои преимущества и недостатки. Наиболее широко применяется технология вакуумного формования в термопечи, при которой возможно изготавливать панели любой сложности и использовать относительно дешевое оборудование (термопечь). Недостатком данной технологии является наличие большого количества расходных материалов (дренажные слои, разделительные пленки, герметизирующие ленты), стоимость которых включается в стоимость детали. Применение прессового формования для изготовления трехслойных панелей интерьера отличается отсутствием вспомогательных материалов, что удешевляет процесс изготовления, но данный метод ограничен формованием плоских трехслойных панелей.

Анализ зарубежной научно-технической литературы показал, что для изготовления боковых панелей интерьера различной кривизны, а также панелей переменной толщины (проемы окон, дверей) большое распространение получил метод «crush core». Технология «crush core» является быстрым и экономичным процессом формования трехслойных панелей при умеренно высокой температуре (110–160°C), высоком давлении (до 2 МПа) и малой продолжительности переработки (8–30 мин).

Конструкция пресс-форм, применяемых в «crush core» технологии, позволяет производить формование панелей без предварительной выкладки препрега на форму благодаря использованию свойств тканых наполнителей препрегов вытягиваться в определенных направлениях. Это обстоятельство дает возможность загружать выложенный заранее технологический пакет в горячую пресс-форму и не тратить время на ее нагрев и охлаждение. Метод «crush core» позволяет совместить преимущества вакуумного формования – способность изготавливать панели двойной кривизны и прессового формования – формовать панели без использования расходных материалов. Стоит отметить, что данная технология особо эффективна при изготовлении сложнопрофильных деталей интерьера пассажирских самолетов при большом объеме производства и практикуется главным образом на фирмах Boeing и Airbus. Для метода «crush core» фирма Gurit выпускает целую серию препрегов на основе фенольных смол PF 811, PH 831 и стеклотканей различного плетения.

Для энергосберегающей технологии изготовления методом «crush core» трехслойных сотовых панелей деталей интерьера с обшивками из пожаробезопасного стеклопластика в ВИАМ разработан материал на основе быстроотверждаемого фенолформальдегидного связующего [14].

Разработанный стеклопластик марки ВПС-42П представляет собой материал на основе стеклоткани марки Т-15(П)-76 и фенолформальдегидного связующего ВСФ-16М, производимого полностью на российском сырье.

Таблица 2

Физико-механические свойства стеклопластиков для обшивок трехслойных сотовых панелей

Свойства	Температура испытания, °C	Значения свойств стеклопластика		
		СТ-520	ВПС-39П	ВПС-42П
Предел прочности, МПа: – при растяжении – при сжатии – при изгибе	20	350	235	353
	80	310	215	335
	20	200	360	438
	80	190	315	371
	20	430	405	516
	80	380	370	499
Прочность при отрыве от сот сотопласта ПСП-1-2,5-64, МПа	20	1,85	2,15	2,60
Плотность, г/см ³	–	1,38	1,55	1,55

Стеклопластик марки ВПС-42П рекомендуется для изготовления стеклопластиковых деталей и трехслойных сотовых панелей интерьера (в том числе изготовленных бесклеевым методом), которые должны иметь низкие параметры тепловыделения. Стоит отметить также, что разработанный материал имеет показатели по прочности (табл. 2) и по тепловыделению на уровне зарубежного аналога – стеклопластика фирмы Cusom 799/7781 Solid Laminate [15].

Несмотря на то что в последнее время широко ведутся работы по созданию и применению композиционных материалов на основе других наполнителей (углеродных, органических), еще многие годы стеклопластики благодаря своей низкой стоимости и широкой сырьевой и производственной базе будут занимать ведущее место по объему применения в качестве основного материала в элементах интерьера пассажирских самолетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 253–260.
2. Кирин К.М. Перспективные пожаробезопасные текстильные материалы для применения в гражданской авиации: автореф. дис. ... канд. техн. М.: ГОУ ВПО РосЗИТЛП. 2004. 16 с.
3. Гуняев Г.М., Кривонос В.В., Румянцев А.Ф., Железина Г.Ф. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов //Конверсия в машиностроении. 2004. №4 (65). С. 65–69.
4. Барботько С.Л., Дементьева Л.А., Сереженков А.А. Горючесть стекло- и углепластиков на основе клеевых препрегов //Клеи. Герметики. Технологии. 2008. №7. С. 29–31.
5. Сурнин Е.Г., Кондрашов Э.К. Пожаробезопасные декоративно-отделочные материалы /В кн. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: МИСИС–ВИАМ. 2002. С. 271–281.
6. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Застрогина О.Б., Сатдинов Р.А. Технология ускоренного формирования сотовых панелей интерьера самолета //Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. №4 (4). С. 799–805.
7. Аврасин Я.Д., Бородин М.Я., Киселев Б.А. Стеклопластики в авиастроении //Авиационная промышленность. 1982. №8. С. 80–84.
8. Соколов И.И., Коган Д.И., Раскутин А.Е., Бабин А.Н., Филатов А.А., Морозов Б.Б. Многослойные конструкции со сферопластиками //Конструкции из композиционных материалов. 2014. №1. С. 37–42.
9. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
10. 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.
11. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
12. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие нового поколения для материалов интерьера //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 265–272.
13. Стрельников С.В., Застрогина О.Б., Вешкин Е.А., Швец Н.И. К вопросу о создании высокоэффективных технологий изготовления панелей интерьера в крупносерийном производстве //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 18–24.
14. Серкова Е.А., Швец Н.И., Застрогина О.Б., Постнов В.И., Петухов В.И., Барботько С.Л., Вешкин Е.А. Быстроотверждаемое фенолформальдегидное связующее, перерабатываемое по «crush-core» технологии, для пожаробезопасных материалов интерьера /В сб. тезисов докл. XIX конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов». Обнинск. 2010. С. 70–71.
15. Долматовский М.Г., Соколов И.И. Особенности разрушения сотовых панелей со сферопластиками //Авиационные материалы и технологии. 2008. №4. С. 19–24.

Е.А. Механик¹, Г.Ю. Растегаева¹

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО И РАСТВОРЕННОГО ВОДОРОДА В АЛЮМИНИИ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ НАГРЕВА В ТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА АРГОНА

Проведено исследование возможности одновременного определения массовой доли поверхностного и растворенного водорода в алюминии и низколегированных алюминиевых сплавах методом нагрева в токе инертного газа-носителя – аргона, в электродно-импульсной печи газоанализатора фирмы Лесо RHEN-602 с последующим детектированием в кондуктометрической ячейке прибора. Подобраны режимы работы электродно-импульсной печи, позволяющие провести полное поэтапное извлечение поверхностного, а затем и растворенного водорода из алюминия и низколегированных алюминиевых сплавов. Исходя из результатов определения массовой доли поверхностного и растворенного водорода в образцах различных алюминиевых сплавов, рассчитаны метрологические характеристики разработанной методики.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, определение водорода, поверхностный водород, растворенный водород, метод плавления в токе инертного газа-носителя.*

Investigation of simultaneous determination of content of surface and dissolved hydrogen in aluminum and low aluminum alloys was provided by method of heating in an inert gas of argon in electrode impulse furnace of analyzer Leco RHEN-602 followed by detection in the conductivity cell. Operation modes of electrode impulse furnace, allowing complete extraction of surface hydrogen at the first step, and then extraction of dissolved hydrogen from aluminum and low aluminum alloy, were chosen. The measurement procedure was developed using the results of the determination of surface and dissolved hydrogen in different aluminum alloys.

Keywords: *aluminum alloys, hydrogen determination, surface hydrogen, dissolved hydrogen, method of melting in an inert gas.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время основную долю планера современных пассажирских и транспортных самолетов составляют алюминиевые сплавы, которые помимо авиационного назначения широко применяются в ракетостроении, автомобильной промышленности и других отраслях народного хозяйства. В ближайшие 10–20 лет перспективным направлением развития алюминиевых сплавов является разработка коррозионностойкого литейного сплава на основе системы Al–Mg с пониженной плотностью и высокопрочных литейных алюминиевых сплавов нового поколения с повышенным уровнем служебных характеристик [1–15]. В связи с этим особо актуальным становится контроль содержания вредных примесей – металлических (Fe и др.) и неметаллических (H₂), повышенное содержание которых негативно сказывается на структуре и служебных характеристиках сплавов.

Водород, присутствующий в алюминии и его сплавах и составляющий 70–90% от суммарного содержания газа, оказывает отрицательное влияние на свойства и структуру изделий и полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. Пористость отливок, расслоения в деформированных изделиях, пузыри на листах и тонкостенных профилях, а также снижение усталостных и эксплуатационных свойств связаны именно с высоким содержанием водорода. Водород в алюминиевых сплавах находится в виде твердого раствора внедрения, может заполнять пустоты и поры в молекулярном состоянии и образовывать химические соединения – гидриды (чаще всего с щелочными или щелочноземельными металлами), а также адсорбироваться на высокодисперсных включениях оксидов алюминия внутри металла с образованием химических комплексов. Для получения качественного металла необходимо максимально понизить содержание в нем водорода. Кроме того, крайне важно точно определить фактическое содержание водорода в металле (растворенный водород), что связано со специфическими трудностями: низким содержанием водорода в алюминиевых сплавах, наличием в сплавах легирующих компонентов с высокой упругостью пара и абсорбированной влаги на оксидной пленке, покрывающей поверхность металла.

Известен способ определения содержания водорода в алюминии и алюминиевых сплавах методом вакуум-нагрева твердой пробы металла, однако данный метод является длительным и сложным. Существенно более экспрессным методом анализа содержания водорода является метод плавления в токе газа-носителя, реализованный на газоанализаторе фирмы Лесо RHEN-602. Однако аттестованной методики определения количества поверхностного и растворенного водорода в алюминии и алюминиевых сплавах в России не существует.

Целью настоящей работы является определение условий полного выделения водорода из алюминиевых сплавов (критерий – полное плавление анализируемого материала).

Материалы и методы

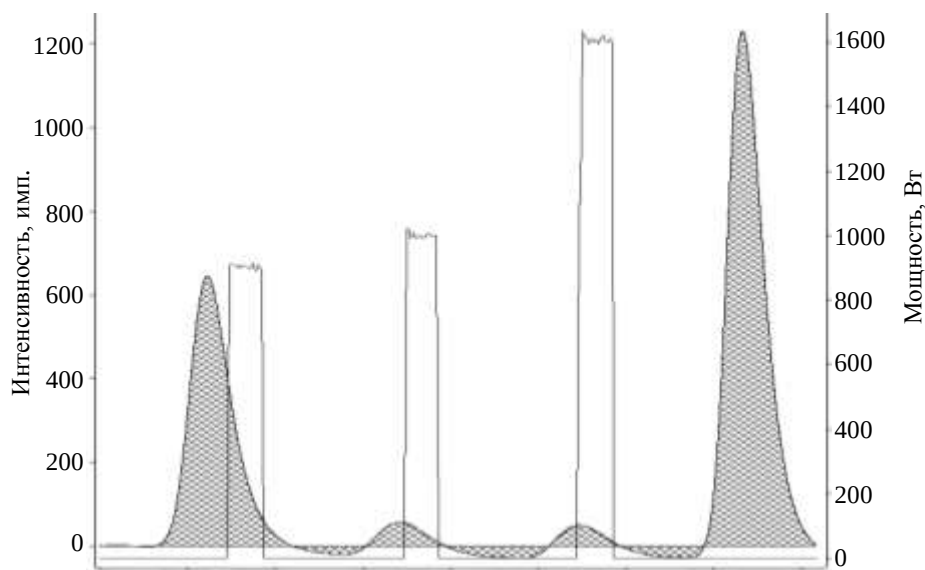
Измерение массовой доли водорода проводили на газоанализаторе фирмы Лесо RHEN-602, оснащенный ячейкой теплопроводности для определения содержания водорода. В качестве газа-носителя использовали аргон высокой чистоты.

Для градуировки газоанализатора использовали стандартные образцы сталей (фирма Лесо) с аттестованным содержанием водорода 0,00048% и 0,00012% (по массе). В качестве катализатора, необходимого для полного извлечения водорода из анализируемых стандартных образцов, применяли олово в виде таблеток.

Результаты

Проведена серия экспериментов, в процессе которых выполнено плавление исследуемых образцов при различной мощности печи, продолжительность нагрева при этом оставалась постоянной и составляла 30 с. Установлено, что оптимальной является мощность печи 1600 Вт (дальнейшее увеличение мощности печи приводит к выплескиванию материала из графитового тигля, а снижение не позволяет обеспечить полное расплавление анализируемой пробы).

Выбраны условия разделения поверхностного и растворенного водорода. Для этого проводили поэтапный нагрев образца (в качестве исследуемого материала использовали чистый алюминий и сплав типа ВАЛ8). Как видно из рисунка, при мощности печи 800 Вт происходит выделение поверхностного водорода, дальнейшее повышение мощности не приводит к дополнительному выделению водорода вплоть до плавления образца при мощности печи 1600 Вт.



Выделение водорода при поэтапном нагреве анализируемого образца

В выбранных условиях проанализированы образцы из сплава типа ВАЛ8 с подвергнутой механической обработке поверхности с последующим промыванием в ацетоне и без нее. Содержание растворенного водорода не зависит от обработки поверхности, что косвенно подтверждает корректность выбранных условий анализа (табл. 1).

Таблица 1

Результаты определения массовой доли поверхностного и растворенного водорода в сплаве системы Al–Si (ВАЛ8)

Условный номер образца	Содержание водорода, % (по массе), в сплаве ВАЛ8			
	с необработанной поверхностью		после механической обработки	
	растворенного	поверхностного	растворенного	поверхностного
1	0,000076	0,000124	0,000086	0,000126
2	0,000081	0,000075	0,000083	0,000034
3	0,000057	0,000112	0,000069	0,000019
4	0,000064	0,000082	0,000044	0,000062
5	0,000043	0,000081	0,000085	0,000052
6	0,000088	0,000088	0,000070	0,000040
7	0,000082	0,000059	0,000043	0,000070
8	0,000080	0,000099	0,000067	0,000015
9	0,000070	0,000089	0,000058	0,000117
10	0,000072	0,000091	0,000091	0,000028
11	0,000071*	0,000090*	0,000070*	0,000056*

* Средние значения.

Проведена оценка правильности и прецизионности разработанной методики по МИ2336–2002 и ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 соответственно. Результаты эксперимента с p -сериями и q -уровнями представляют собой таблицу с lq -базовыми элементами, каждый из которых содержит n результатов измерений, которые в совокупности могут быть использованы для расчета стандартных отклонений, повторяемости и воспроизводимости.

Измеряемые объекты находились в одном и том же месте, все измерения были проведены в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 в условиях повторяемости. На каждом уровне в каждой серии было проведено по пять измерений. В качестве уровней эксперимента использовались стандартные образцы алюминиевых сплавов с разными массовыми долями водорода. С использованием стандартных образцов проводили четыре серии по пять измерений массовой доли водорода. Результаты приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

**Результаты определения массовой доли растворенного водорода
в алюминии и низколегированных алюминиевых сплавах**

L	N	Содержание растворенного водорода, % (по массе), в сплаве			
		ВАЛ8 №9	АМц №3	АЛ45	ВАЛ2 №6
1	1	0,000079	0,000092	0,000117	0,000107
	2	0,000076	0,000092	0,000120	0,000099
	3	0,000081	0,000098	0,000126	0,000108
	4	0,000080	0,000097	0,000116	0,000108
	5	0,000078	0,000095	0,000121	0,000100
2	1	0,000077	0,000091	0,000116	0,000105
	2	0,000074	0,000090	0,000119	0,000097
	3	0,000081	0,000095	0,000126	0,000107
	4	0,000079	0,000095	0,000113	0,000107
	5	0,000077	0,000094	0,000118	0,000097
3	1	0,000078	0,000091	0,000117	0,000104
	2	0,000076	0,000090	0,000118	0,000098
	3	0,000081	0,000097	0,000126	0,000107
	4	0,000080	0,000095	0,000115	0,000104
	5	0,000077	0,000095	0,000118	0,000099
4	1	0,000077	0,000090	0,000115	0,000106
	2	0,000075	0,000090	0,000120	0,000098
	3	0,000080	0,000095	0,000123	0,000107
	4	0,000079	0,000095	0,000115	0,000106
	5	0,000078	0,000093	0,000120	0,000097

Таблица 3

**Результаты определения массовой доли поверхностного водорода в алюминии
и низколегированных алюминиевых сплавах**

L	N	Содержание поверхностного водорода, % (по массе), в сплаве			
		ВАЛ8 №9	АМц №3	АЛ45	ВАЛ2 №6
1	1	0,000094	0,000129	0,000152	0,000054
	2	0,000082	0,000130	0,000165	0,000041
	3	0,000094	0,000116	0,000118	0,000053
	4	0,000084	0,000120	0,000138	0,000042
	5	0,000090	0,000125	0,000121	0,000044
2	1	0,000093	0,000128	0,000143	0,000048
	2	0,000081	0,000127	0,000147	0,000037
	3	0,000090	0,000110	0,000104	0,000047
	4	0,000083	0,000117	0,000135	0,000037
	5	0,000086	0,000122	0,000110	0,000039
3	1	0,000089	0,000126	0,000135	0,000053
	2	0,000079	0,000130	0,000160	0,000038
	3	0,000090	0,000113	0,000114	0,000048
	4	0,000080	0,000118	0,000128	0,000037
	5	0,000088	0,000124	0,000110	0,000040
4	1	0,000093	0,000126	0,000152	0,000052
	2	0,000077	0,000126	0,000147	0,000040
	3	0,000092	0,000113	0,000112	0,000049
	4	0,000084	0,000119	0,000136	0,000040
	5	0,000087	0,000119	0,000118	0,000041

На основании полученных результатов оценивали показатели прецизионности методики измерений по схеме, приведенной в ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Границы погрешности (точность) оценивали по схеме, изложенной в ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002.

Рассчитаны среднее арифметическое ($\bar{X}_{ml}$) и выборочная дисперсия (S_{ml}^2) результатов единичного анализа содержаний компонента в m -ном образце, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений):

$$\bar{X}_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{mli}}{N},$$

$$S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{mli} - \bar{X}_{ml})^2}{N - 1},$$

где $m=1 \dots M$; $l=1 \dots L$.

Затем в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 полученные данные проверяли на наличие выбросов с использованием критерия Кохрена.

Не исключенные из расчетов значения S_{ml}^2 считали однородными и по ним оценивали СКО, характеризующие повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -ном опытном образце. Эти СКО ($S_{r,m}$) рассчитывали по формуле

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L}}.$$

Показатель повторяемости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения (σ_r) для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m -ном опытном образце, устанавливали, принимая его равным $S_{r,m}$: $\sigma_r = S_{r,m}$.

Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости ($r_{n,m}$) для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -ном опытном образце, рассчитывали по формуле

$$r = Q(P, n) \sigma_r,$$

где n – число параллельных определений, предусмотренных методикой для получения результата анализа; $Q(P, n) = 3,18$ (при $n=3$, $P=0,95$).

Рассчитывали выборочное среднее квадратическое отклонение результатов анализа m -го опытного образца, полученных в условиях воспроизводимости, по формуле

$$S_{R,\bar{x},m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) S_{r,m}^2}.$$

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде среднего квадратического отклонения (σ_R) для содержаний, соответствующих содержанию компонента в m -ном опытном образце, устанавливали, принимая его равным $S_{R,m}$: $\sigma_R = S_{R,m}$.

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости (R_m) для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -ном опытном образце, рассчитывали по формуле (табл. 4)

$$R_m = Q(P, 2),$$

где $Q(P, 2) = 3,18$ (при $P=0,95$).

Таблица 4

Показатели точности методики (границы относительной погрешности δ , относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости σ_r , относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости σ_R)

Водород	Диапазон измеряемых значений, % (по массе)	Значения показателя, %			Предел повторяемости r , % (при $P=0,95$, $n=3$)
		точности $\pm\delta$ (при $P=0,95$)	повторяемости σ_r	воспроизводимости σ_R	
Растворенный	От 0,00005 до 0,001 (включ.)	20	4	10	15
Поверхностный	От 0,00005 до 0,001 (включ.)	40	13	25	35

Значение критической разности $CD_{0,95}$ при условии $n_1=n_2=2$ (где n_1, n_2 – число параллельных определений в первой и второй лаборатории) рассчитывали по формуле

$$CD_{0,95} = 2,77 \sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \cdot \frac{1}{2}},$$

где 2,77 – коэффициент критического диапазона для двух параллельных определений (по ГОСТ Р ИСО 5725-6).

Показатель точности в виде абсолютной погрешности (Δ) находили по формуле $\Delta = 1,96 \sigma_R$.

Показатель точности в виде границы относительной погрешности ($\pm\delta$) находили по формуле

$$\delta = (1,96 \sigma_{c,m}) / C_m \cdot 100 [\%].$$

Экспериментальное исследование методики измерений массовой доли поверхностного и растворенного водорода в алюминии и низколегированных алюминиевых сплавах с использованием газоанализатора фирмы Leco RHEN-602 показало, что данная методика обладает следующими метрологическими характеристиками, представленными в табл. 4.

Обсуждение и заключения

Подобраны режимы работы прибора, позволяющие провести полное поэтапное извлечение вначале поверхностного, а затем растворенного водорода из алюминия и низколегированных алюминиевых сплавов. Исходя из результатов определения массовой доли поверхностного и растворенного водорода в образцах различных алюминиевых сплавов, рассчитаны метрологические характеристики разработанной методики. Методика аттестована во ФГУП «ВНИИОФИ» и внесена в федеральный реестр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Основные итоги и направления развития материалов для перспективной авиационной техники /В сб. 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный науч.-технич. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 20–26.
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.
3. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–222.
4. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 157–167.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
6. Гончаренко Е.С., Трапезников А.В., Огородов Д.В. Литейные алюминиевые сплавы (к 100-летию со дня рождения М.Б. Альтмана) //Труды ВИАМ. 2014. №4. Ст. 02 (viam-works.ru).
7. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ткаченко Е.А., Вахромов Р.О. Алюминиевые деформируемые сплавы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 167–182.
8. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
9. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
10. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
11. Фридляндер И.Н., Грушко О.Е., Антипов В.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Алюминий-литиевые сплавы /В сб.: 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007: Юбилейный научн.-техн. сб. М.: ВИАМ. 2007. С. 163–171.
12. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
13. Каблов Е.Н., Лукин В.И., Жегина И.П., Иода Е.Н., Лоскутов В.М. Особенности и перспективы сварки алюминийлитиевых сплавов /В сб. Авиационные материалы и технологии. Вып. «Технология производства авиационных металлических материалов». М.: ВИАМ. 2002. С. 3–12.
14. Антипов В.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Развитие алюминийлитиевых сплавов и многоступенчатых режимов термической обработки //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 183–195.
15. Ключкова Ю.Ю., Грушко О.Е., Ланцова Л.П., Бурляева И.П., Овсянников Б.В. Освоение в промышленном производстве полуфабрикатов из перспективного алюминийлитиевого сплава В-1469 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 8–12.

УДК 620.1.08:669.018.44:669.245

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-9-9

Ф.Н. Карачевцев¹, Т.Н. Загвоздкина¹, Г.В. Орлов¹

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСПРЕСС-МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) являются одними из перспективных материалов, которые применяются в авиационном материаловедении для изготовления широкой номенклатуры деталей и конструкций различного назначения. Повышение уровня жаропрочности ЖНС зависит от условий их изготовления и химического состава. В связи с этим контроль состава ЖНС в процессе их производства методом экспресс-анализа является крайне актуальной задачей. Разработанная методика оптико-эмиссионного анализа обеспечивает относительную погрешность при определении содержания легирующих элементов не более 5% при значениях массовой доли более 1%.

Ключевые слова: методика измерений, никелевые сплавы, метрологические характеристики, оптико-эмиссионный метод.

Heat-resistant nickel alloys (HRNA) are one of the promising materials, which are used in aviation engineering for manufacture of a wide range of parts and structures for various purposes. Improvement in heat resistance of HRNA depends on the conditions of their production and chemical composition. In this regard control of the composition of HRNA in the process of their production by method of express-analysis is an extremely important problem.

The developed method of optical emission analysis provides relative error at determination of the content of alloying elements not more than 5% at values of the mass fraction of more than 1%.

Key words: measurement technique, nickel alloys, the metrological characteristics, optical emission method.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В современном авиационном материаловедении широко применяются жаропрочные никелевые сплавы. При разработке новых перспективных жаропрочных сплавов на основе никеля повышение уровня жаропрочности обеспечивается условиями их получения и изменением химического состава [1–3], которые влияют на фазовый состав получаемых материалов, а следовательно, и на служебные характеристики [4–9]. В составе современных авиационных сплавов на никелевой основе может одновременно присутствовать большое количество как легирующих элементов (Al, Co, Cr, Ti, Re, Ru, Mo, Ta, W, Nb, Zr), так и примесей (Si, B, La, Ce, Y, V, Mn, Cu, Fe, P) [10–12]. Принимая во внимание то, что чем более точно производится оценка химического состава сплавов, тем менее вариативен его фазовый состав и уже диапазон получаемых значений служебных характеристик, для контроля химического состава новых перспективных никелевых сплавов необходимо использовать методики измерений массовых долей легирующих элементов и примесей, обеспечивающие высокую точность проведения анализа, адаптированные для новейшего оборудования.

В настоящее время в России и за рубежом для экспресс-определения химического состава при производстве никелевых сплавов применяют оптико-эмиссионный ме-

тод. Метод основан на зависимости интенсивности характеристических линий элемента от его массовой доли в образце. Возбуждаемое искровым разрядом характеристическое излучение элементов пробы разлагается в спектр с последующим измерением интенсивности аналитических спектральных линий и определением массовой доли элементов с помощью градуировочных характеристик.

Однако применяемые в настоящее время методики (нормативные документы) измерений устарели и требуют пересмотра в соответствии введением и изменениями в ФЗ-102. В связи с этим весьма актуальной становится задача разработки экспресс-методики измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа.

Материалы и методы

Исследования проводили на оптико-эмиссионном спектрометре ARL 4460 с искровым генератором.

С помощью наждачной бумаги различной зернистости подготовлена поверхность образцов и измерена величина их шероховатости на профилометре. Условия проведения измерений следующие: продолжительность предварительной продувки аргоном перед измерением 2 с, продолжительность предварительного обжига образца 8 с, продолжительность обжига 5 с; настройки генератора прибора задаются производителем оборудования.

Эксперимент по оценке прецизионности и правильности методики проводился различными операторами на оптико-эмиссионном спектрометре ARL 4460 с использованием следующих вспомогательных устройств и реактивов:

- ГСО 09928–2011 «Утвержденного типа стандартные образцы состава литейного жаропрочного рений-рутениевого сплава на никелевой основе ВЖМ4-ВИ»;

- ГСО 10124–2012 «Утвержденного типа стандартные образцы состава сплава ВЖМ5У»;

- ГСО 10125–2012 «Утвержденного типа стандартные образцы состава деформируемого сплава ВЖ172»;

- ГСО 10126–2012 «Утвержденного типа стандартные образцы состава деформируемого сплава ВЖ175-ИД»;

- ГСО 9573–2010 «Стандартные образцы состава жаропрочного интерметаллидного никелевого сплава типа ВКНА-25»;

- ГСО 9930–2011 «Утвержденного типа стандартные образцы состава жаропрочного интерметаллидного сплава ВКНА-1В»;

- ОСО 1-92/5–92 «Комплект стандартных образцов для проведения спектрального анализа сплава типа ВКНА-1В»;

- ОСО 8–2012 «Отраслевой стандартный образец состава жаропрочного никелевого сплава марки ВЖЛ2»;

- СОП 1-04/5–04 «Стандартные образцы предприятия (СОП) состава жаропрочного никелевого сплава типа ВКНА-4У»;

- СОП 25-05/29–05 «Комплект стандартных образцов предприятия (СОП) состава никелевого сплава типа ЖС32, ЖС32У»;

- СОП 16-04/20–04 «Комплект стандартных образцов предприятия (СОП) состава никелевого сплава типа ЖС6УМ»;

– СОП 11-04/15–04 «Комплект стандартных образцов предприятия (СОП) состава никелевого сплава типа ЖС36ВН»;

- стандартный образец на основе никеля MBN 24X WASP3;
- стандартный образец на основе никеля PYRO 60A;
- стандартный образец на основе никеля ALLOY 600 IARM 53E;
- стандартный образец на основе никеля MBN 28X 6253;
- стандартный образец на основе никеля BS 625A;
- стандартный образец на основе никеля BS 200-3;
- стандартный образец на основе никеля MBN 212X 4006;
- стандартный образец на основе никеля ALLOY X IARM 69D;
- стандартный образец на основе никеля MNB 219X 1867;
- стандартный образец на основе никеля MNB 215X HB3;
- стандартный образец на основе никеля MNB 212X 4007;
- станок плоскошлифовальный HERZOG (2800 об./мин);
- станок отрезной с водяным охлаждением Struers (2800 об./мин).

Измеряемые объекты находились в одном и том же месте, все исследования проведены в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2–2002 в условиях повторяемости. Для каждого стандартного образца (СО) проведены четыре серии (в разное время) по шесть параллельных измерений массовой доли элементов в соответствии с проектом методики измерений.

На основании данных из научно-технической и справочной литературы, а также предполагаемого содержания элементов в никелевых сплавах выбраны аналитические линии для определения легирующих элементов и примесей (табл. 1).

Таблица 1

**Аналитические линии для определения содержания
легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах**

Элемент (уровень)	Содержание элементов, % (по массе)		Линия, нм	Элемент (уровень)	Содержание элементов, % (по массе)		Линия, нм
	минимум	максимум			минимум	максимум	
Al	0,001	6,5	308,22	Mn- <i>H</i>	0,01	25,0	263,82
B	0,0005	0,2	182,64	Mo	0,001	7,0	281,62
C	0,01	2,5	193,09	Mo- <i>H</i>	1,0	35,0	369,26
Ca	0,0001	0,01	396,85	Nb	0,002	8,0	319,50
Ce	0,0001	0,3	399,92	Ni	50,0	90,0	243,79
Co	0,002	3,5	228,62	P	0,001	0,1	178,29
Co- <i>H</i>	0,005	20,0	258,03	Re	0,05	10,0	346,43
Cr	0,001	3,0	267,72	S	0,001	0,2	180,73
Cr- <i>H</i>	0,1	35,0	298,92	Sb	0,001	0,1	217,58
Cu	0,5	35,0	224,26	Si	0,002	8,0	212,41
Cu- <i>L</i>	0,001	0,5	327,40	Sn	0,003	0,1	189,99
Fe	0,002	3,0	371,99	Ta	0,01	5,0	240,06
Fe- <i>H</i>	1,0	50,0	273,07	Ti	0,01	6,0	377,28
Hf	0,002	1,0	277,33	V	0,005	2,0	311,07
La	0,0001	0,5	394,91	W	0,01	15,0	220,45
Mg	0,001	0,3	279,08	Y	0,0001	0,5	360,07
Mn	0,007	3,0	293,31	Zr	0,002	0,3	349,62

Результаты

Проведено исследование влияния шероховатости поверхности (R_z) на результаты определения содержания легирующих элементов и примесей в никелевом сплаве типа ВЖМ5 и рассчитаны стандартные среднеквадратические отклонения (СКО) полученных результатов (табл. 2 и 3).

Таблица 2

**Влияние шероховатости поверхности на СКО результатов
определения содержания легирующих элементов и примесей**

R_z , мкм	Значения СКО по элементам, % (отн.)													
	Al	B	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	P	Re	Si	Ta	Ti	W
40,2	1,4	3,0	0,8	0,8	8,7	7,4	1,1	2,8	3,7	1,7	6,5	1,5	1,4	0,9
17,2	3,3	1,8	0,7	0,7	4,6	2,8	0,5	1,2	2,9	1,6	3,8	0,8	0,6	0,9
14,6	1,9	1,1	0,3	0,5	5,4	4,1	0,6	1,1	2,2	1,8	3,6	0,2	0,5	0,6
14,7	1,3	1,4	0,5	0,6	4,0	3,8	0,5	1,1	2,6	1,0	2,7	0,9	0,7	0,7
14,5	1,3	1,6	0,9	0,3	3,8	4,6	0,7	1,6	1,9	1,6	3,4	0,5	0,9	1,1
6,5	2,3	1,9	0,7	0,8	5,2	5,0	0,9	1,1	1,9	2,3	2,5	0,9	0,5	0,6
5,8	2,1	5,7	0,4	0,6	5,2	5,5	1,1	3,5	6,8	1,8	9,0	0,8	1,7	1,5

Таблица 3

Результаты определения содержания легирующих элементов и примесей

R_z , мкм	Содержание элементов, % (по массе)													
	Al	B	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	P	Re	Si	Ta	Ti	W
40,2	7,28	0,034	8,91	4,49	0,202	0,048	1,98	0,055	0,0166	3,74	0,039	5,30	0,79	6,30
17,2	7,25	0,034	8,88	4,51	0,186	0,045	1,98	0,055	0,0170	3,71	0,039	5,37	0,80	6,26
14,6	7,15	0,033	8,88	4,50	0,193	0,044	1,97	0,054	0,0169	3,73	0,036	5,34	0,78	6,31
14,7	7,17	0,034	8,82	4,49	0,180	0,041	1,97	0,053	0,0172	3,73	0,036	5,36	0,78	6,32
14,5	7,29	0,034	8,84	4,49	0,175	0,040	1,97	0,053	0,0173	3,77	0,036	5,36	0,78	6,35
6,5	7,42	0,033	8,70	4,44	0,202	0,039	1,94	0,052	0,0169	3,84	0,036	5,27	0,77	6,36
5,8	7,61	0,033	8,81	4,46	0,193	0,039	1,96	0,051	0,0168	3,96	0,035	5,30	0,77	6,43

Установлено, что оптимальная величина шероховатости поверхности (R_z) находится в пределах от 10 до 20 мкм. Во всем остальном диапазоне значений происходит существенное возрастание СКО результатов, что в свою очередь увеличивает случайную составляющую погрешности результатов измерений легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа.

При $R_z \leq 6,5$ мкм наблюдается некорректное определение содержания массовой доли ряда элементов, что не позволяет использовать данные значения в разрабатываемой методике измерений легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа. Принимая во внимание СКО результатов определения содержания легирующих элементов и примесей, оптимальная используемая величина шероховатости поверхности образцов R_z должна находиться в пределах от 10 до 20 мкм.

Эксперимент по оценке прецизионности при измерении массовой доли элементов в никелевых сплавах с использованием оптико-эмиссионного спектрометра ARL 4460 проводили по схеме, изложенной в ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Правильность определялась по схеме, изложенной в МИ 2336-2002.

На основании проведенных исследований разработана и аттестована (во ФГУП «ВНИИОФИ») методика измерений, метрологические характеристики которой приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Показатели точности методики
(границы относительной погрешности и предел повторяемости)**

Элемент	Диапазон измеряемых значений, % (по массе)	Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm\delta$, % (при $P=0,95$)
Алюминий	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 15,0 (включ.)	7 3,5
Кальций	От 0,0001 до 0,001 (включ.) Св. 0,001 до 0,01 (включ.)	12 7
Церий	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 0,2 (включ.)	20 10
Кобальт	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 30,0 (включ.)	7 3
Хром	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 40,0 (включ.)	10 3
Медь	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 0,1 (включ.) Св. 0,1 до 35,0 (включ.)	12 7 3
Железо	От 0,01 до 0,1 (включ.) Св. 0,1 до 50,0 (включ.)	7 3,5
Лантан	От 0,001 до 0,1 (включ.)	10
Магний	От 0,0001 до 0,001 (включ.) Св. 0,001 до 0,01 (включ.)	12 7
Марганец	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 25,0 (включ.)	7 3
Молибден	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 35,0 (включ.)	7 3,5
Ниобий	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 10,0 (включ.)	7 3,5
Никель	От 50,0 до 90,0 (включ.)	3
Фосфор	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 0,1 (включ.)	7 5
Рений	От 0,02 до 12,0 (включ.)	4
Сера	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 0,1 (включ.)	18 10
Сурьма	От 0,0001 до 0,001 (включ.) Св. 0,001 до 0,01 (включ.)	15 10
Кремний	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 0,1 (включ.) Св. 0,1 до 8,0 (включ.)	7 3,5 3
Олово	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 0,1 (включ.)	7 3,5
Тантал	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 8,0 (включ.)	7 3,5
Титан	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 6,0 (включ.)	7 3,5
Ванадий	От 0,005 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 5,0 (включ.)	7 3
Вольфрам	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 6,0 (включ.)	18 3,5
Иттрий	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 1,0 (включ.)	18 10
Цирконий	От 0,001 до 0,01 (включ.) Св. 0,01 до 2,0 (включ.)	7 3

Методика измерений разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Граница относительной погрешности определения массовой доли легирующих элементов при их содержании >1% (по массе) не превышает 5% (при $P=0,95$).

Обсуждение и заключения

По результатам определения содержания легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа и исследования влияния шероховатости поверхности на их СКО установлено, что оптимальная используемая величина шероховатости поверхности образцов (R_z) должна находиться в пределах от 10 до 20 мкм.

Разработана методика измерений массовой доли легирующих элементов и примесей в никелевых сплавах оптико-эмиссионным методом анализа, в которой указаны требования к пробоподготовке, условиям проведения измерений и настройке средств измерений.

Методику измерений содержания легирующих элементов и примесей оптико-эмиссионным методом анализа планируется применять при проведении экспресс-анализа изготавливаемых никелевых сплавов и испытаний вновь разрабатываемых стандартных образцов [13–15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46. №3. С. 155–167.
2. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения // Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 14–25.
4. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
5. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 52–57.
6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные никелевые сплавы для перспективных авиационных ГТД // Технология легких сплавов. 2007. №2. С. 6–16.
7. Шмотин Ю.Н., Старков Р.Ю., Данилов Д.В., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Новые материалы для перспективного двигателя ОАО «НПО „Сатурн”» // Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 6–8.
8. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. Новый монокристаллический интерметаллидный (на основе γ' -фазы) жаропрочный сплав для лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 34–40.
9. Сидоров В.В., Ригин В.Е., Филонова Е.В., Тимофеева О.Б. Структурные исследования и свойства монокристаллов сплавов ВЖМ4-ВИ и ВЖМ5-ВИ, содержащих повышенное количество фосфора // Труды ВИАМ. 2014. №3. Ст. 02. (viam-works.ru).
10. Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Чабина Е.Б., Филонова Е.В. Взаимосвязь структуры и свойств высокожаропрочных никелевых сплавов для дисков газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 25–30.
11. Чабина Е.Б., Филонова Е.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М. Структура современных деформируемых никелевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. Т. 6. С. 22–27.
12. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Чабина Е.Б., Тимофеева О.Б. О фазовых и структурных превращениях в жаропрочных ренийсодержащих сплавах монокристаллического строения // Литейное производство. 2008. №7. С. 1–7.
13. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 393–398.
14. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Опыт разработки стандартных образцов авиационных сплавов // Мир измерений. 2012. №8. С. 31–35.
15. Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М., Якимова М.С. Разработка стандартных образцов состава авиационных сплавов // Стандартные образцы. 2013. №4. С. 30–34.

УДК 620.193:669.14.018.8

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-10-10

В.Я. Белоус¹, А.О. Лощинина¹, В.Е. Варламова¹, Я.Ю. Никитин¹

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ХОЛОДНОКАТАНОЙ ЛЕНТЫ ИЗ СТАЛИ ВНС-9-Ш ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Рассмотрены результаты сравнительных испытаний двух плавок холоднокатаной ленты из стали ВНС-9-Ш на межкристаллитную и питтинговую коррозию. Исследована возможность подготовки поверхности ленты методом травления в различных кислотных растворах с целью изготовления металполимерного композиционного материала, определены значения шероховатости R_a и изучено влияние травления на пластичность материала.

Ключевые слова: коррозионностойкая сталь, холоднокатаная лента, травление, кислотные растворы, шероховатость, микроструктура, пластичность, перегиб, композиционный материал.

The results of comparative tests of two meltings of cold rolled tape from VNS-9-Sh steel on intergranular corrosion and pitting corrosion are considered in this work. Possibility of preparation of the tape surface by means of etching in various acid solutions in order to manufacture metalpolymeric composite material is investigated. Values of a roughness and influence of etching on plasticity of material are defined.

Keywords: stainless steel, cold rolled tape, etching, acid bath, acid solutions, roughness, microstructure, plasticity, folding test, composite material.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) имеют ряд преимуществ перед металлическими материалами (например, более высокую удельную прочность).

Наибольшее распространение полимерные композиционные материалы получили в авиационной, космической и автомобильной промышленности. Применение композиционных материалов (КМ) в конструкциях ежегодно увеличивается на 5–7%. В области авиастроения доля применения ПКМ составляет 50% от массы планера [1–3].

Высокие прочностные характеристики, особенности технологии производства [4–6], эксплуатационная надежность ПКМ зависят от многих факторов:

- от состава связующих [7, 8];
- от способа модифицирования [9, 10];
- от вида композиционного материала и др. [11, 12];
- от способов изготовления, обработки и раскроя [13].

Разработка ПКМ и функциональных металлических КМ с улучшенными эксплуатационными характеристиками (прочность, термостойкость, стойкость к климатическим воздействиям) и создание высокопрочных ПКМ на основе сплавов Al, Cu, Ti или коррозионностойких сталей является в настоящее время одной из основных задач, решаемых исследователями.

Коррозионностойкая сталь 23X15H5AM3-Ш (ВНС-9-Ш), разработанная в ВИАМ, широко применяется для изготовления пластин торсионов вертолетов Ка-226, Ка-62, Ка-52, Ми-26 и других, пластинчатых муфт привода основного винта вертолетов

Ми-26, Ми-28, Ми-34, Ми-38, а также в виде тонкой холоднокатаной ленты. Сталь интенсивно упрочняется вследствие превращения аустенита в мартенсит при холодной деформации. Нагартовка с высокой степенью деформации обеспечивает получение ленты толщиной 0,2–0,4 мм с высокой прочностью и пластичностью [14].

Лента из стали ВНС-9-Ш до 2011 года выпускалась ОАО «ММЗ «Серп и Молот». В связи с прекращением производства продукции ОАО «ММЗ «Серп и Молот» в 2012 году на заводе «Электросталь» проведена плавка материала ДШ33774 и изготовлены сутунки из стали ВНС-9-Ш, из которых специалистами ВИАМ получены холоднокатаные листы толщиной $0,28 \pm 0,02$ мм [15].

Оценку коррозионной стойкости изготовленной ленты проводили в сравнении с материалом предыдущей плавки Н5Ш3619.

Целью данной работы являлось проведение сравнительной оценки коррозионной стойкости металла промышленной выплавки стали ВНС-9-Ш (различных годов выпуска) и подготовка поверхности стали ВНС-9-Ш для изготовления металлополимерного композиционного материала (МПКМ) на основе высокопрочной стали и углепластика.

Материалы и методы

Исследование коррозионной стойкости стали ВНС-9-Ш проведено на материале двух промышленных плавов – Н5Ш3619 и ДШ33774. Образцы были изготовлены из холоднокатаной ленты толщиной 0,28 мм.

Образцы плавки Н5Ш3619 изготовлены из металла серийного выпуска холоднокатаной ленты толщиной 0,28 мм, изготовленной на ОАО «ММЗ «Серп и Молот», плавки ДШ33774 – из холоднокатаных листов толщиной 0,28 мм, полученных на оборудовании ВИАМ из сутунок производства завода ОАО «Электросталь».

Химический состав исследуемых плавов соответствовал требованиям ТУ14-1-4126–86. Содержание хрома составляло 15,03% (по массе) в плавке шифра Н5Ш3619 и 14,5% (по массе) в плавке шифра ДШ33774.

Испытания на межкристаллитную коррозию (МКК) проводили по ГОСТ 6032–2003 на образцах размером 80×20 мм по методу АМУФ в водном растворе сернокислой меди, фтористого натрия и серной кислоты при температуре 20°C в течение 3 ч. Наличие МКК оценивали по наличию трещин на образцах, изогнутых после испытаний на угол 180 град.

Стойкость стали ВНС-9-Ш к питтинговой коррозии определяли по ГОСТ 9.912–89 на образцах размером 30×20 мм в 10%-ном водном растворе трихлорида гексагидрата ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при температуре 20°C в течение 5 ч. Оценка стойкости проводилась по средней условной скорости питтинговой коррозии.

Степень воздействия химической обработки (различных составов, температуры и продолжительности) на сталь ВНС-9-Ш контролировали по скорости травления образцов. Изменение состояния поверхности исследовали с помощью микроскопа Olympus GX51, шероховатости – с помощью оптического профилометра PLu NEOX 3D.

Влияние различных составов растворов для травления на пластические характеристики стали ВНС-9-Ш оценивали по результатам испытаний образцов после травления при перегибе по ГОСТ Р 52764–2007, заключающихся в повторяющихся изгибах на 90 град в противоположных направлениях при скорости не более 1 изгиба в секунду.

Результаты

Сравнительная оценка коррозионной стойкости различных плавов стали ВНС-9-Ш проведена по результатам исследования межкристаллитной и питтинговой коррозии (табл. 1).

Таблица 1

**Склонность к межкристаллитной (МКК) и питтинговой коррозии образцов
из стали ВНС-9-Ш**

Тип коррозии	Результаты испытаний образцов плавки шифра	
	Н5Ш3619	ДШ33774
Межкристаллитная (ГОСТ 6032–2003)	Не склонны к МКК	Не склонны к МКК
Питтинговая (ГОСТ 9.912–89)	Повреждений в виде питтингов не обнаружено ($V_m=0,4 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$)*	Повреждений в виде питтингов не обнаружено ($V_m=0,36 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$)*

*Средняя условная скорость питтинговой коррозии.

После изгиба образцов на угол 180 град ни на одном из исследованных образцов ленты обеих плавки, испытанных на МКК, трещин не обнаружено (рис. 1).

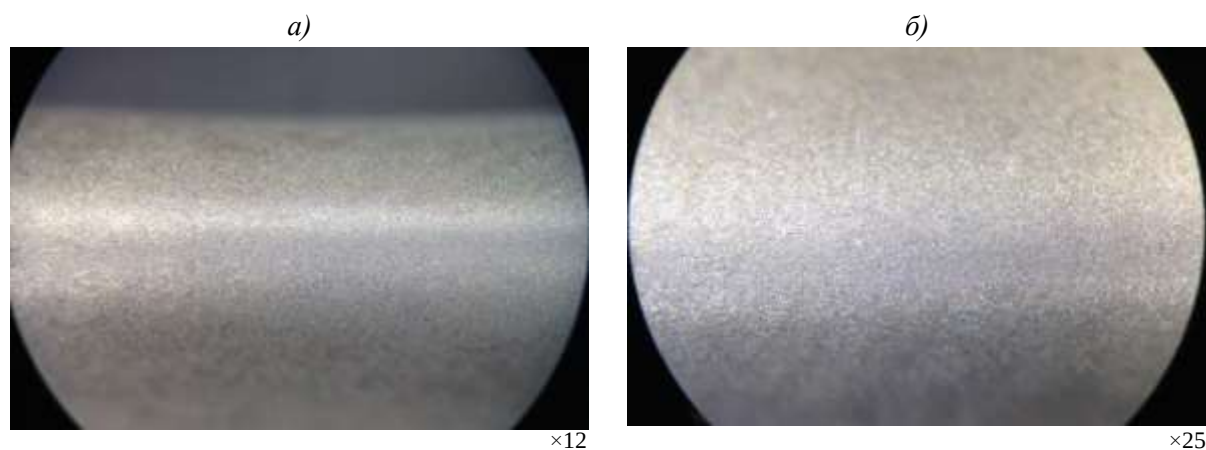


Рис. 1. Внешний вид образцов стали ВНС-9-Ш после испытаний на межкристаллитную коррозию и перегиб на угол 180 град Н5Ш3619: а – плавка Н5Ш3619; б – плавка ДШ33774

После испытаний на питтинговую коррозию образцов обеих плавки повреждений в виде питтингов не обнаружено, поэтому сравнительная оценка коррозионной стойкости проведена по условной скорости питтинговой коррозии, которая составляла 0,4 и 0,36 г/(м²·ч) независимо от производителя металла. Внешний вид поверхности образцов плавки ДШ33774 после испытаний показан на рис. 2.

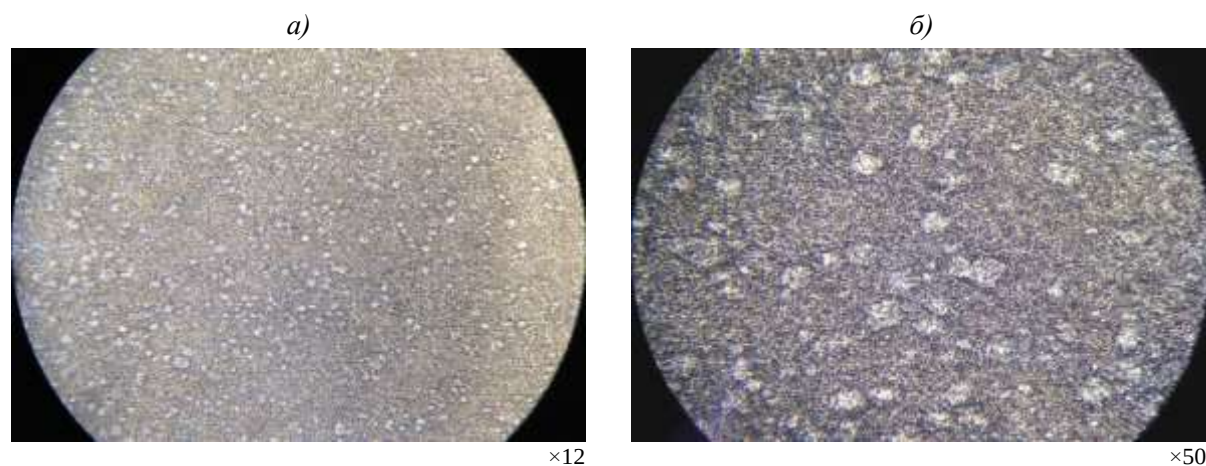


Рис. 2. Внешний вид поверхности образцов стали ВНС-9-Ш (плавка ДШ33774) после испытаний на стойкость к питтинговой коррозии

С учетом вышесказанного можно констатировать, что образцы из стали ВНС-9-Ш независимо от поставщика металла обладают стойкостью к межкристаллитной и питтинговой коррозии.

При создании новых композиций ПКМ большое значение имеет адгезионная прочность металлического материала (Al, Cu, Ti, стали) со связующим, поэтому важной технологической операцией является специальная обработка поверхности холоднокатаной ленты.

Известно, что наиболее распространенными методами повышения адгезии являются все виды абразивных обработок (обдужка корундом или стальным песком, гидрорескоструйная обработка) и химическое травление, увеличивающее шероховатость поверхности (R_a).

В настоящее время наиболее широкое распространение для химического травления сталей имеют растворы на основе соляной и серной кислот. С учетом того, что сталь ВНС-9-Ш является высоколегированной, для ее травления требуются более активные растворы.

В данной работе исследовано воздействие четырех различных по составу кислотных растворов, оказывающих при различных температуре и продолжительности влияние на состояние поверхности стали ВНС-9-Ш:

- раствор 1 – смесь азотной и плавиковой кислот: при температуре 18–30°C, продолжительность 10–30 мин;
- раствор 2 – смесь соляной и азотной кислот с добавкой хлорида железа: при температуре 18–30°C, продолжительность 10–40 мин;
- раствор 3 – смесь соляной, азотной и серной кислот с добавками тропеолина: при температуре 43–52°C, продолжительность 1–5 мин;
- раствор 4 – смесь соляной, азотной, серной и фосфорной кислот: при температуре 20–32°C, продолжительность 1–5 мин.

Влияние составов растворов и продолжительности обработки в них представлено на рис. 3, а, б.

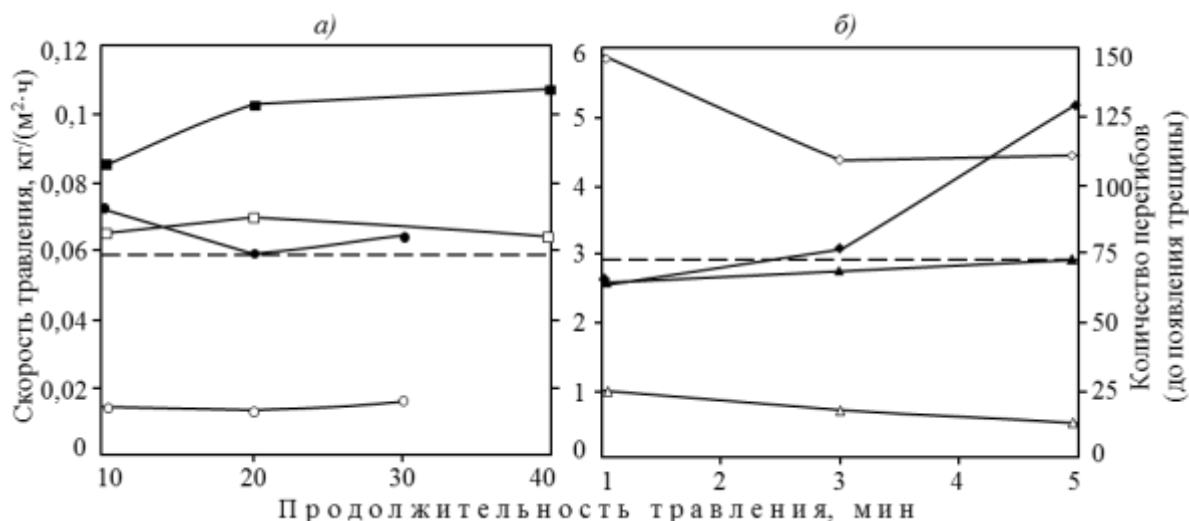


Рис. 3. Зависимость скорости травления образцов из стали ВНС-9-Ш в растворах 1 и 2 (а), 3 и 4 (б) и количества перегибов (средние значения) от продолжительности травления: $\circ$, $\blacksquare$, Δ , $\diamond$ – скорость травления в растворах 1, 2, 3 и 4 соответственно; $\bullet$, $\square$, $\blacktriangle$, $\blacklozenge$ – количество перегибов после травления в растворах 1, 2, 3 и 4 соответственно (--- количество перегибов на исходном образце)

При обработке в растворе 1 скорость травления металла составляет $\sim 15 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Увеличение продолжительности выдержки с 10 до 30 мин практически не влияет на скорость травления стали ВНС-9-Ш.

При обработке в растворе 2 скорость травления стали ВНС-9-Ш больше, чем в растворе 1, и составляет $80 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, с увеличением продолжительности выдержки до 40 мин скорость травления возрастает в $\sim 1,5$ раза (рис. 3, а).

Установлено, что обработка в растворах 3 и 4 приводит к большому перетраву металла (от 1 до $6 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) и, соответственно, не может использоваться в производственных условиях при обработке тонкой ленты (рис. 3, б).

Известно, что процесс химического травления сталей в растворах кислот сопровождается выделением атомарного водорода и поглощением его обрабатываемым металлом [16]. Сорбция металлом выделяющегося водорода приводит к снижению механических свойств: уменьшению вязкости, ухудшению упругих характеристик и др. Влияние возможного наводороживания стали ВНС-9-Ш в процессе травления оценивалось по результатам испытаний образцов на перегиб после различных режимов травления.

На рис. 3 одновременно со скоростью травления показаны зависимости результатов испытаний на перегиб травленных образцов от активности составов и продолжительности обработки. Установлено, что травление в растворах 1 и 2 не вызывает заметного снижения значений перегиба независимо от продолжительности обработки в сравнении с исходными образцами.

Обработка образцов из стали ВНС-9-Ш в более активных растворах 3 и 4 приводит не только к большому перетраву металла, но и ухудшает свойства материала (число перегибов образцов после травления снижается более чем на 10%). Исключение составляют образцы после травления в растворе 4 в течение 5 мин, на которых число перегибов увеличилось по сравнению с исходными образцами (70–76 перегибов) в ~ 2 раза и составило 130–138, вероятно, вследствие снижения шероховатости поверхности.

Оценка состояния поверхности стали ВНС-9-Ш после химической обработки проводилась по результатам металлографического анализа.

Микроструктура поверхности образцов ленты после обработки в растворе 3 представлена на рис. 4. Обработка в течение 1 мин приводит к растраву зернограницных областей (рис. 4, б). С увеличением продолжительности обработки наблюдается сильный растрав зерен с поверхности, границы зерен расширяются, но становятся менее глубокими (рис. 4, в, г). Это подтверждается исследованиями торцевых шлифов: образуются округлые повреждения глубиной до 6–8 мкм (рис. 5).

При обработке в растворе 4 происходит более равномерное травление поверхности без локального растрав границ зерен (рис. 4, д, е, ж); с увеличением продолжительности обработки образцов шероховатость поверхности уменьшается. Следует отметить, что при травлении дополнительно образуется большое количество питтингов на поверхности образцов.

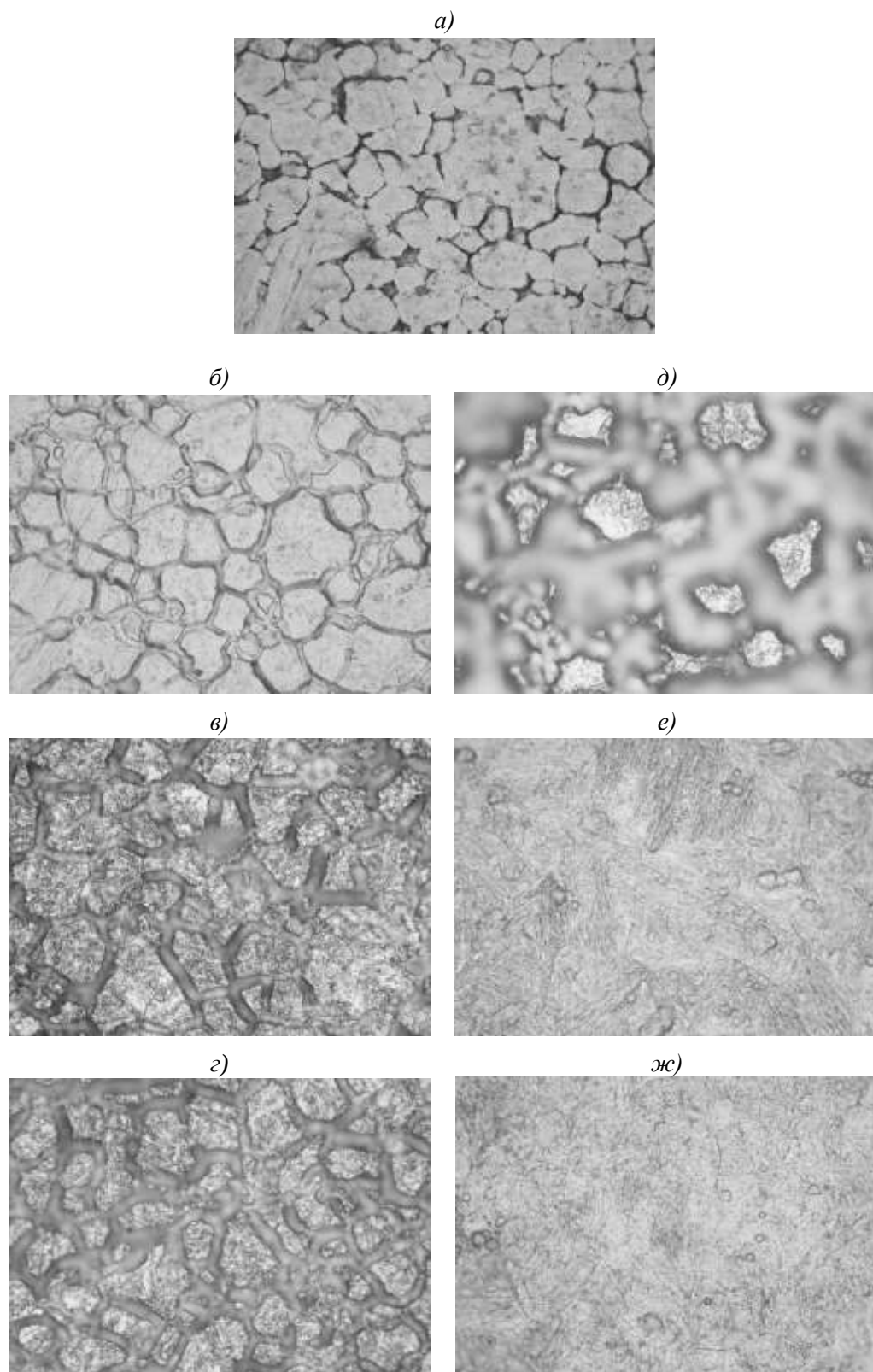


Рис. 4. Микроструктура ($\times 250$) поверхности образцов ленты до (а) и после обработки в растворах 3 (б, в, г) и 4 (д, е, ж) в течение 1 (б, д), 3 (в, е) и 5 мин (г, ж)

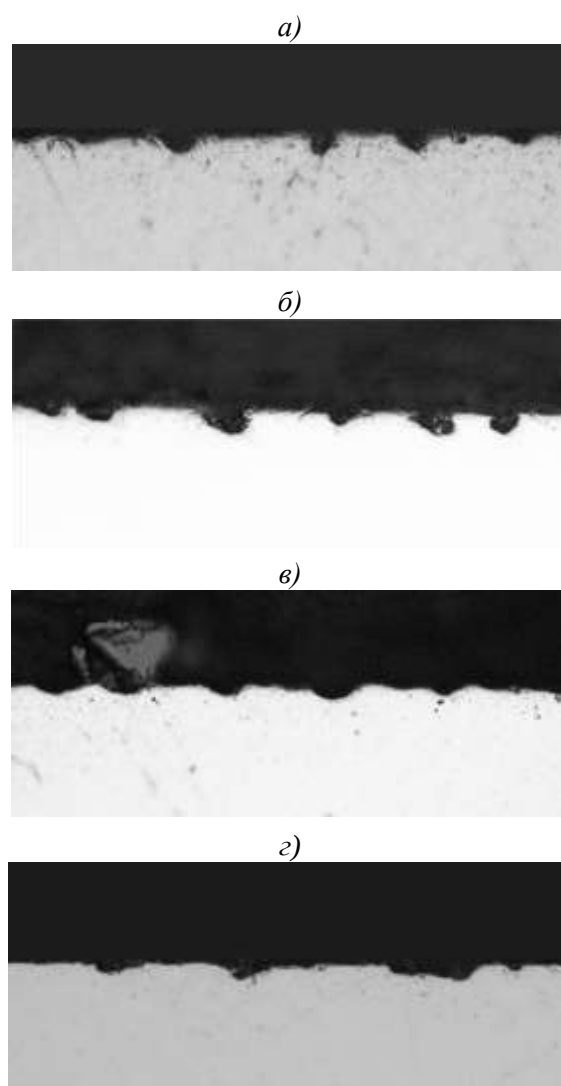


Рис. 5. Вид ($\times 1000$) поверхностных округлых повреждений на образцах до обработки (а) и после травления в растворе 3 в течение 1 (б), 3 (в) и 5 мин (г)

Травление образцов в растворе 1 независимо от продолжительности обработки происходит с локальным травлением по границам зерен (рис. 6); глубина образующихся повреждений, как и в случае травления в растворе 3, составляет $\sim 5\text{--}8$ мкм, но форма повреждений не овальная, а в виде надрезов (рис. 7).

Обработка в растворе 2 идет с большей скоростью и более равномерно по поверхности, при этом травление зернограницных зон усиливается с увеличением продолжительности обработки.

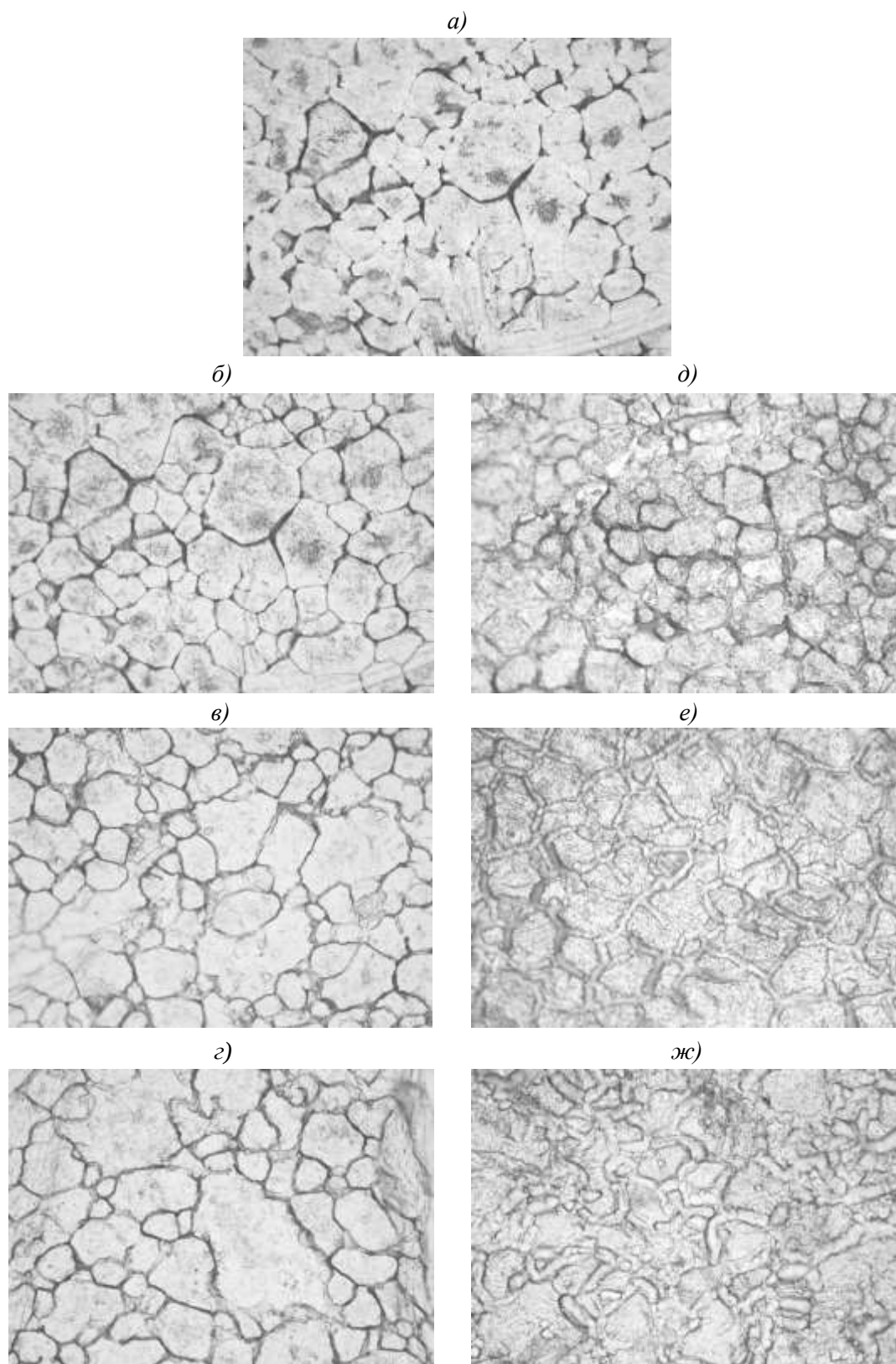


Рис. 6. Микроструктура ($\times 250$) поверхности образцов ленты до (а) и после обработки в растворах 1 (б, в, г) и 2 (д, е, ж) в течение 10 (б, д), 20 (в, е), 30 (з) и 40 мин (ж)

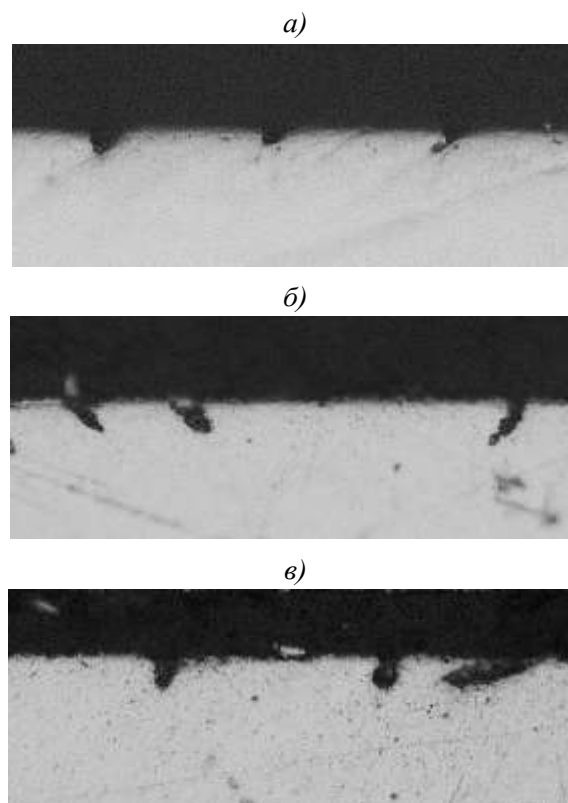


Рис. 7. Вид ($\times 1000$) поверхностных повреждений в виде надрезов на образцах после травления в растворе 1 в течение 1 (а), 3 (б) и 5 мин (в)

Результаты определения шероховатости поверхности образцов после травления в различных растворах представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения шероховатости

Обработка	Продолжительность обработки, мин	Степень шероховатости R_a , мкм (средние значения)
Травление в растворе 1	10	0,36
	20	1,96
	30	4,00
Травление в растворе 2	10	0,59
	20	1,44
	40	3,24
Травление в растворе 3	1	1,32
	3	1,51
	5	2,20
Травление в растворе 4	1	2,61
	3	2,06
	5	1,66
Оксидное фосфатирование	10–20	0,36*
Обдув корундовым песком	Не более 3	2,84*

* Данные получены Л.И. Шубадеевой (ФГУП «ВИАМ») в ранее проведенных исследованиях.

После травления ленты в растворе 1 в течение 10 мин шероховатость такого же уровня, как и после оксидного фосфатирования ($R_a=0,36$).

Наибольшая шероховатость поверхности получена после травления ленты в растворах 1 и 2 в течение 30 и 40 мин: R_a составляет 4,0 и 3,24 соответственно. Обдув ленты корундовым песком повышает шероховатость (R_a) до 2,84. Однако данная обработка не может быть рекомендована для обработки холоднокатаной ленты толщиной 0,28 мм, так как это может привести к короблению заготовок и неравному наклепу поверхности.

Представленные данные подтверждают результаты металлографических исследований: для повышения шероховатости поверхности стали ВНС-9-Ш и адгезионной стойкости композиционных материалов не следует использовать кислотные растворы вследствие их высокой агрессивности.

Применение растворов 1 и 2 при небольшой продолжительности обработки позволяет получить поверхность холоднокатаной ленты с шероховатостью $\sim 0,6-1,5$.

Обсуждение и заключения

По результатам исследования установлено, что обе партии холоднокатаной ленты из стали ВНС-9-Ш обладают достаточно высокой стойкостью к межкристаллитной и питтинговой коррозии, независимо от изготовителя металла.

Определены значения шероховатости поверхности ленты из стали ВНС-9-Ш после травления в различных растворах кислот. Показано, что обработка в сильнодействующих растворах, состоящих из смеси трех или четырех кислот, кроме большого перетрава металла приводит к снижению характеристик пластичности (перегибов) более чем на 10%.

Травление в растворах HNO_3+HF и $\text{HNO}_3+\text{HCl}+\text{FeCl}_3$ обеспечивает шероховатость поверхности ленты стали ВНС-9-Ш, равную 0,5–1,5, при этом характеристики пластичности не снижаются.

ЛИТЕРАТУРА

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.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 72. №1. С. 3–12.
4. Душин М. И., Хрульков А.В., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. Особенности изготовления изделий из ПКМ методом пропитки под давлением //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 18–26.
5. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 292–301.
6. Григорьев М.М., Коган Д.И., Твердая О.Н., Панина Н.Н. Особенности изготовления ПКМ методом RFI //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 03 (viam-works.ru).
7. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №2. С. 38–42.

8. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 260–265.
9. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Алексахин В.М. Модифицирование конструкционных углепластиков углеродными наночастицами //Российский химический журнал. 2010. Т. 54. №1. С. 5–11.
10. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов //Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. №3–4. С. 24–42.
11. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–423.
12. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41–45.
13. Столянков Ю.В., Исходжанова И.В., Антюфеева Н.В. К вопросу о дефектах образцов для испытаний углепластиков //Труды ВИАМ. 2014. №10. Ст. 10 (viam-works.ru).
14. Терентьев В.Ф., Слизов А.К., Просвирнин Д.В. и др. Влияние скорости деформирования растяжением на механические свойства и фазовый состав трип-стали ВНС-9-Ш //Деформация и разрушение материалов. 2014. №10. С. 40–43.
15. Вознесенская Н.М., Капитаненко Д.В., Тонышева О.А., Елисеев Э.А. Оптимизация технологических режимов получения тонких листов и ленты из коррозионностойкой стали ВНС-9-Ш //Металлы. 2014. №1. С. 46–51.
16. Гурвич Л.Я., Лащевский В.Б. Коррозия и защита сплавов в морских условиях /В сб. Вопросы авиационной науки и техники. Сер. «Авиационные материалы». М.: ВИАМ. 1985. С. 64–81.

УДК 621.791.3:543.847

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-11-11

В.И. Титов¹, Н.В. Гундобин¹, Л.В. Пилипенко¹

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА В ПРИПОЕ ВПр18

Показана возможность определения содержания малых количеств фосфора в припое ВПр18 на основе свинца, который применяется для пайки проводов.

Малые добавки фосфора позволяют повысить коррозионную стойкость и прочность материала, при этом припой может работать до температуры 270°C.

Качество свариваемости и пайки зависит от состава припоя (основных легирующих и примесных элементов). В связи с этим необходимо регламентировать химический состав припоев и контролировать его содержание.

Разработана методика определения содержания малых количеств (0,007% (по массе)) фосфора в припое ВПр18. При содержании в материале припоя большого количества фосфора необходимо строить другой градуировочный график.

Ключевые слова: фосфор, припой, фосфорно-ванадиево-молибденовый комплекс, методика, пайка, свариваемость, сплавы.

In this paper, the possibility for determination of small amounts of phosphorous in the lead-based VPr18 solder used for soldering wires is shown. Small amounts of phosphorous additives can improve corrosion resistance and strength of the material. Thus solder can operate up to temperatures of 270°C. Welding and solder quality depend on the solder composition by major alloying and impurity elements. In this connection it is necessary to clearly regulate the chemical composition of solders and control the content of chemical elements in their composition. A method of determination of small amounts (0,007 wt. %) of phosphorus in the solder VPr18 was developed. When the content of of phosphorus in the the solder material is large it is necessary to build another calibration graph.

Keywords: phosphorus, solders, phosphorus-vanadium-molybdenum complex, technique, soldering, weldability, alloys.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В авиационной промышленности применяется большое количество припоев на основе олова, свинца, меди, серебра и титана [1]. Основные направления развития авиационного материаловедения на ближайшую перспективу до 2030 года изложены в работах [2–5].

Перспективы разработки припоев для сплавов на различных основах, исследование технологий изготовления, проблем свариваемости и пайки, ремонтных технологий паяных соединений приведены в работах [6–15].

Припой, применяемые в авиационно-космической технике, должны обладать рядом характеристик: прочностью, коррозионной стойкостью в специальных средах, электро- и теплопроводностью, пластичностью при деформации в горячем и холодном состоянии и др.

Материал для сваривания и пайки должен отвечать требованиям, предъявляемым к составу по основным легирующим элементам и процентному содержанию примесных элементов. Таким образом, химический состав различных марок припоев должен быть строго регламентирован, необходимо контролировать содержание химических элементов, входящих в их составы.

Целью настоящей работы являлась разработка метода определения содержания фосфора в припое ВПр18 на основе свинца, используемого для пайки проводов. Введение фосфора в небольшом количестве значительно повышает коррозионную стойкость и прочность материала, позволяет применять этот материал до 270°C.

Описанные в научно-технической литературе различные методики определения содержания фосфора низкой концентрации не удовлетворяют требованиям по точности и воспроизводимости результатов, а также по длительности самого процесса.

В результате проведенных исследований и экспериментов разработана методика определения содержания фосфора в припое ВПр18 в виде фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса.

Материалы и методы

Для проведения исследований использовали следующие материалы:

- водный раствор соляной кислоты (1:1);
- водный раствор азотной кислоты (1:1);
- водный раствор серной кислоты (1:2);
- 4%-ный водный раствор перманганата калия;
- нитрат натрия;
- ванадат-молибдат аммония;
- спирт изобутиловый;
- свинец металлический;
- стандартный раствор фосфора.

Результаты

Выполнение анализа

Навеску припоя массой 0,25 г растворяли в 30 мл соляной кислоты при нагреве, добавляли 5 мл азотной кислоты и упаривали до объема 3 мл, после чего добавляли 10 мл азотной кислоты (1:1) и перманганат калия до окрашивания раствора в розовый цвет. Далее раствор нагревали до кипения для полного растворения фосфора, добавляли несколько капель нитрата натрия до получения прозрачного бесцветного раствора. Затем приливали 20 мл серной кислоты, нагревали содержимое до появления паров серного ангидрида и переводили полученный раствор в мерную колбу объемом 250 мл при содержании фосфора более 0,01% (по массе) и 100 мл – при меньшем количестве фосфора. Охлажденный раствор доводили водой до необходимого объема и перемешивали. Далее отфильтровывали аликвотные части объемом 100 (при содержании фосфора в сотых и десятых долях процента) и 25 мл (при содержании фосфора в тысячных долях процента) через два плотных фильтра и помещали в мерную колбу и в делительную воронку соответственно. В мерную колбу объемом 200 мл приливали 25 мл раствора ванадата-молибдата аммония и через 15 мин доводили водой до метки, перемешивали и измеряли оптическую плотность на спектрофотометре. В делительную воронку приливали 50 мл воды, 25 мл ванадата-молибдата аммония, 15 мл изобутилового спирта, встряхивали в течение 3 мин и отстаивали до разделения слоев. Окрашенные органические слои переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили до метки изобутиловым спиртом. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре. Продолжительность проведения анализа составляет 40–45 мин. Расчет содержания фосфора проводили по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика

Для определения фосфора в интервале концентраций 0,001–0,007% (по массе) в навески металлического свинца массой 0,25 г вводили стандартный раствор фосфора в количестве 0,25; 0,75 и 1,25 мл. При содержании фосфора >0,007% (по массе) в навески металлического свинца массой 0,25 г вводили стандартный раствор фосфора 2,5; 7,5;

12,5 и 17,5 мл. По определенным значениям оптической плотности растворов строили градуировочные графики.

Обсуждение и заключения

В зависимости от области использования припоев в авиационном материаловедении необходимо учитывать специфические свойства этих материалов для каждого конкретного случая.

Припой на основе свинца ВПр18 должен обладать высокими коррозионными свойствами, удовлетворительным уровнем прочности и работать при высоких температурах. Материал сварного шва должен быть однородным по составу и структуре для предотвращения эффекта растрескивания по шву и околошовной зоне. В связи с этим необходимо строго регламентировать состав материала припоев по основным химическим элементам и примесям.

Для припоя ВПр18 введение фосфора в небольшом количестве способствует повышению его коррозионной стойкости и прочности. С целью контроля содержания фосфора в припое ВПр18 разработана методика, позволяющая контролировать содержание фосфора в интервале концентраций 0,001–0,007% (по массе).

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыльников В.С., Лукин В.И. Припой, применяемые для пайки материалов авиационного назначения //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 02 (viam-works.ru).
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.
3. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 60–70.
4. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 3–8.
5. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование мелкодисперсных порошков припоев для диффузионной вакуумной пайки, полученных методом атомизации расплава //Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 79–87.
6. Сорокин Л.И. Свариваемость жаропрочных сплавов, применяемых в авиационных газотурбинных двигателях //Сварочное производство. 1997. №4. С. 4–11.
7. Лукин В.И., Семенов В.Н., Старова Л.Л. и др. Образование горячих трещин при сварке жаропрочных сплавов //МиТОМ. 2007. №12. С. 7–14.
8. Рыльников В.С. Вопросы по пайке, решенные в процессе изготовления изделия «Буран» //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 33–34.
9. Лукин В.И., Банас И.П., Ковальчук В.Г., Голев Е.В. Аргоно-дуговая сварка высокопрочной цементуемой стали ВНС-63 //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 01 (viam-works.ru).
10. Афанасьев-Ходыкин А.Н., Лукин В.И., Рыльников В.С. Высокотехнологичные полуфабрикаты жаропрочных припоев (ленты и пасты на органическом связующем) //Труды ВИАМ. 2013. №9. Ст. 02 (viam-works.ru).
11. Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А. Технология пайки конструкции типа «блиск» из разноименных сплавов //Труды ВИАМ. 2013. №10. Ст. 02 (viam-works.ru).
12. Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Красиков М.И. Исследование ремонтной технологии исправления дефектов паяных соединений топливных коллекторов //Труды ВИАМ. 2013. №12. Ст. 02 (viam-works.ru).
13. Хорунов В.Ф., Максимова С.В. Пайка жаропрочных сплавов на современном этапе //Сварочное производство. 2010. №10. С. 24–27.
14. Лукин В.И., Банас И.П., Ковальчук В.Г., Голев Е.В. Аргоно-дуговая сварка высокопрочной цементуемой стали ВНС-63 //Труды ВИАМ. 2013. №8. Ст. 01 (viam-works.ru).
15. Кривуша Л.С., Сухомлин М.М., Воробьев Г.М. Проблема качества паяных соединений и разработка припоев //Автоматическая сварка. 2005. №3. С. 48–53.

УДК 543.5:546.76

doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-12-12

А.В. Алексеев¹, П.В. Якимович¹

МИКРОВОЛНОВАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ХРОМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ИСП-МС

Описана методика микроволновой пробоподготовки хрома для определения массовой доли Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), а также выполнено определение содержания данных элементов в образце хрома. Подобраны составы смесей для растворения, порядок добавления реагентов и параметры микроволнового разложения. Спектральные интерференции устранены с помощью применения реакционно-столкновительной ячейки. Правильность методики измерения проверена методом «введено–найдено». Диапазон определяемых содержаний составил 0,00001–0,18% (по массе).

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, хром, определение содержания вредных примесей, микроволновая пробоподготовка.

The technique of microwave sample preparation of chrome for determination of a mass fraction of Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb and Bi by mass spectrometry with inductively coupled plasma method (ICP-MS) is described, and also test for content of these elements in a chrome sample is carried out. Compositions of mixes for dissolution, an order of addition of reagents and parameters of microwave decomposition are chosen. Spectral interferences are eliminated by means of reaction-collision cell application. The correctness of measurement techniques is verified by the «added–found» method. Range of the determination contents made 0,00001–0,18 mass %.

Keywords: mass spectrometry with inductively coupled plasma, chrome, determination of contaminants, microwave sample preparation.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время хром чрезвычайно широко используется в качестве легирующего элемента при производстве самых разнообразных сталей [1], чугунов [2], алюминиевых [3], молибденовых [4] сплавов, а также жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) и других, повышая их механическую прочность, коррозионную стойкость и жаропрочность [5].

Особое место среди сплавов, при производстве которых используется хром, занимают ЖНС [6]. Жаропрочные никелевые сплавы применяют при изготовлении ответственных деталей в современной авиационной промышленности и двигателестроении. Данные детали в процессе эксплуатации испытывают огромные тепловые и силовые нагрузки, поэтому при производстве ЖНС необходимо производить контроль химического состава легирующих материалов, в том числе и хрома. Особенно важно при этом определять содержание вредных примесей, оказывающих негативное влияние на свойства ЖНС. К числу таких примесей относятся Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi [7–11].

Одним из самых лучших методов многоэлементного анализа является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Данный метод обладает высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения и возможностью

одновременного определения большого количества элементов [12–15]. Использование микроволновых систем разложения существенно уменьшает продолжительность растворения пробы, позволяет сократить количество используемых реагентов и вредных выбросов в атмосферу, а также уменьшить вероятность потери вещества в результате разбрызгивания при кипении растворов, а отдельные элементы уберечь от потерь при образовании летучих соединений [16].

На данный момент не существует нормативных документов, в том числе аттестованных методик, регламентирующих определение химического состава хрома методом ИСП-МС.

Таким образом, цель данной работы заключается в выборе оптимальных режимов растворения, смесей кислот для вскрытия образцов хрома (полного растворения образца и перевода исследуемых элементов в раствор) при определении массовой доли вредных примесей методом ИСП-МС.

Материалы и методы

Аппаратура

Определение содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi методом ИСП-МС выполняли на масс-спектрометре iCAP-Qc (фирма Thermo Fisher Scientific, Германия). Содержание кремния определяли в стандартном режиме STD, а содержание всех остальных элементов – в режиме с использованием реакционно-столкновительной ячейки KED. Параметры работы прибора, при которых проводились эксперименты, представлены в табл. 1. Инструментальные параметры и расходы потоков аргона устанавливали в пределах, обеспечивающих максимальную чувствительность определения ионов изотопов ${}^7\text{Li} \geq 35000$ (имп/с)/(мкг/дм³), ${}^{115}\text{In} \geq 190000$ (имп/с)/(мкг/дм³), ${}^{238}\text{U} \geq 300000$ (имп/с)/(мкг/дм³), наименьший уровень оксидных ионов (отношение ${}^{156}\text{CeO}/{}^{140}\text{Ce} \leq 0,02$), наименьший уровень двухзарядных ионов (отношение ${}^{137}\text{Ba}^{2+}/{}^{137}\text{Ba} \leq 0,02$) в настроечном растворе, содержащем Li, In, Ba, Ce и U концентрацией 1 мкг/дм³.

Таблица 1

Параметры настройки прибора и измерений

Параметр прибора	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	14,0
Вспомогательный газ, л/мин	0,8
Распылительный газ, л/мин	1,03
Скорость перистaltического насоса, об./мин	40
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF генератора, Вт	1400
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	30
Число реплик для образца	3
Продолжительность интегрирования (Dwelltime), с	0,01
Напряжение на экстракторе (Extraction Lens 2), В	-170
Напряжение на фокусной линзе (CCT Focus Lens), В	+2,5
Разрешение, а.е.м.	0,7
Температура распылительной камеры, °С	20
Параметры работы реакционно-столкновительной ячейки	
Расход газа*, мл/мин	5,5
Напряжение на входе в квадруполь Pole Bias, В	18
Напряжение на выходе из ячейки CCT Bias, В	22

* Газ ячейки – смесь 8% H₂, 92% He.

В процессе всех измерений использовали кварцевую циклонную распылительную камеру с термоэлектрическим охлаждением, полуразборную горелку с кварцевым инжектором $\varnothing 2,5$ мм и микропоточный концентрический тефлоновый (PFA) распылитель (Opal Mist) с номинальным расходом жидкости (скорость распыления) 400 мкл/мин.

Эксперименты по растворению хрома проводили в системе микроволнового разложения MARS 6 (фирма CEM, США) в тефлоновых автоклавах MARS Xpress Plus (фирма CEM, США) объемом 100 см³ с аварийным сбросом давления.

Изотопы определяемых элементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Используемые изотопы и их распространенность

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %
Si	²⁸ Si	92,23
P	³¹ P	100
Fe	⁵⁷ Fe	2,20
Cu	⁶⁵ Cu	30,83
Zn	⁶⁴ Zn	48,60
As	⁷⁵ As	100
Sn	¹¹⁸ Sn	24,22
Sb	¹²¹ Sb	57,30
Pb	²⁰⁸ Pb	52,35
Bi	²⁰⁹ Bi	100

Реагенты и объекты исследования

Азотную (HNO₃) и соляную (HCl) кислоты получали с помощью суббойлерной дистилляции, исходные растворы кислот были марки «осч» в аппарате BSB-939-IR (фирма Berghof, Германия), также использовали 40% (по массе) фтористоводородную кислоту (фирма Merck, Германия). Деионизованную воду (проводимость не менее 18,2 МОм) использовали во всех экспериментах как растворитель. В качестве внутреннего стандарта во всех измерениях применяли индий концентрацией 2 мкг/л, для добавок которого использовали стандартный раствор In концентрацией 1 г/л (производства фирмы High-Purity Standards, США). Для калибровки спектрометра (методом добавок) по Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi использовали стандартные растворы этих элементов концентрацией 1 г/л (производства фирмы High-Purity Standards, США).

В работе использовали образец хрома (X99H4), масса образца для растворения во всех экспериментах составляла 0,5 г. Использование образца меньшей массы не позволяет определять содержание вредных примесей низкой концентрации, а образец большей массы растворяется в автоклаве не полностью.

Сбор и обработку данных проводили с помощью программного обеспечения спектрометра Qtegra. Правильность методики растворения и измерения проверяли методом «введено–найдено» путем добавления стандартных растворов Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi в автоклавы перед нагревом к образцу хрома таким образом, чтобы концентрация добавки соответствовала содержанию примесей Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi в хrome 0,5 и 5 мг/л.

Результаты

Для растворения проб использовали смесь минеральных кислот (азотная, соляная и плавиковая), в которых хорошо растворяются отдельные элементы, входящие в состав хрома. От использования серной кислоты было решено отказаться из-за ее высокой вязкости и сложности очистки.

Проведен подбор смеси кислот для растворения никелевых сплавов.

Влияние количества азотной кислоты на растворение хрома и перевод определяемых элементов в раствор

Хром, как отдельный элемент, хорошо растворяется в соляной кислоте, но при этом соляная кислота, являясь слабым окислителем, плохо растворяет основные примеси. В данной работе в качестве окислителя использовали концентрированную азотную кислоту. Для установления влияния азотной кислоты на процесс растворения элементов образцы хрома массой 0,5 г растворяли в смеси (заведомо выбран избыток соляной кислоты) вода (10 мл)+HCl (20 мл) с добавлением различного количества азотной кислоты (табл. 3). Растворение проводили в одну стадию по режиму: нагрев до 120°C в течение 15 мин, выдержка при 120°C, 20 мин.

Таблица 3

Результаты определения содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi в хроме ($n=2$, $P=0,95$) при различном количестве азотной кислоты в смеси для растворения

Объем HNO ₃ , мл	Содержание элементов, % (по массе)									
	Si	P	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
0	0,09	0,0002	0,16	0,0002	0,0009	<0,00001	0,0002	<0,00001	0,00004	<0,00001
1	0,08	0,0002	0,16	0,0003	0,0009	0,00001	0,0001	<0,00001	0,0001	<0,00001
3	0,09	0,0006	0,17	0,0002	0,0010	0,00005	0,0002	0,00003	0,0004	<0,00001
5	0,10	0,0010	0,18	0,0003	0,0010	0,00007	0,0001	0,00004	0,0003	<0,00001
7	0,09	0,0011	0,18	0,0003	0,0009	0,00007	0,0002	0,00004	0,0003	<0,00001
10	0,10	0,0010	0,17	0,0002	0,0010	0,00006	0,0001	0,00004	0,0004	<0,00001

По данным табл. 3 видно, что азотная кислота способствует растворению таких элементов, как P, As, Sb и Pb. Для перевода всех определяемых элементов в раствор достаточно 5 мл азотной кислоты при массе навески 0,5 г. Отмечено также, что порядок введения кислот имеет большое значение: при добавлении сначала азотной кислоты хром пассивируется и уже не растворяется после введения соляной кислоты и нагревания. Таким образом, сначала необходимо добавлять соляную кислоту, затем произвести нагрев и, после того как автоклавы остынут, ввести азотную кислоту.

Влияние количества соляной кислоты на растворение хрома и перевод определяемых элементов в раствор

На следующем этапе работы изучали влияние соляной кислоты на процесс растворения хрома. Для этого образцы хрома массой 0,5 г растворяли в смеси вода (10 мл)+HNO₃ (5 мл) с добавлением различного количества соляной кислоты (табл. 4).

Таблица 4

**Результаты определения содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi в хроме
($n=2$, $P=0,95$) при различном количестве соляной кислоты в смеси для растворения**

Объем HCl, мл	Содержание элементов, % (по массе)									
	Si	P	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
0	—*	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0,10	0,0011	0,18	0,0004	0,0011	0,00008	0,0002	0,00004	0,0002	<0,00001
20	0,09	0,0011	0,19	0,0003	0,0009	0,00007	0,0002	0,00003	0,0003	<0,00001

* Образец хроме не растворился или растворился не полностью.

Выявлено, что при количестве соляной кислоты <15 мл образец хроме не растворяется, либо растворяется не полностью, а при количестве HCl >15 мл – изменение ее содержания в смеси не оказывает значимого влияния на степень извлечения определяемых элементов из хроме. Таким образом, для перевода всех определяемых элементов в раствор достаточно 15 мл соляной кислоты при массе навески 0,5 г.

**Влияние плавиковой кислоты на растворение хроме и перевод
определяемых элементов в раствор**

Далее было изучено влияние плавиковой кислоты на процесс растворения хроме. Плавиковая кислота растворяет тугоплавкие элементы – Ti, Zr, Nb, Mo, Ta, W, а также часть вредных примесей, в особенности фосфор. Образцы хроме массой 0,5 г растворяли в смеси вода (10 мл)+HCl (15 мл)+HNO₃ (5 мл) с добавлением различного количества плавиковой кислоты (табл. 5).

Таблица 5

**Результаты определения содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi в хроме
($n=2$, $P=0,95$) при различном количестве плавиковой кислоты в смеси для растворения**

Объем HF, мл	Содержание элементов, % (по массе)									
	Si	P	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
0	0,10	0,0010	0,17	0,0003	0,0010	0,00006	0,0002	0,00004	0,0004	<0,00001
1	0,06	0,0011	0,16	0,0002	0,0009	0,00007	0,0001	0,00004	0,0004	<0,00001
3	0,01	0,0011	0,17	0,0003	0,0010	0,00007	0,0002	0,00004	0,0004	<0,00001
5	0,005	0,0010	0,17	0,0002	0,0010	0,00006	0,0001	0,00003	0,0003	<0,00001

По данным табл. 5 видно, что наличие плавиковой кислоты в растворе уменьшает извлечение кремния, что, возможно, связано с образованием летучего соединения – тетрафторида кремния (SiF₄), который удаляется из раствора в виде газа и далее не участвует в определении содержания кремния, занижая значения его концентрации в хроме. Данный факт свидетельствует о том, что при определении содержания кремния в различных материалах, в том числе и в хроме, плавиковую кислоту для растворения использовать нельзя. На перевод остальных элементов в раствор плавиковая кислота влияния не оказывает.

Таким образом, оптимальный состав смеси для растворения образца хрома массой 0,5 г при определении содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi: вода (10 мл)+HCl (15 мл)+HNO₃ (5 мл). Сначала добавляется вода, затем – соляная кислота, далее смесь нагревается до 120°C в течение 15 мин, выдерживается при 120°C, 20 мин и, после того как автоклавы остынут, производится добавка азотной кислоты.

**Определение содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi
методом «введено–найдено»**

Определение содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi методом «введено–найдено» проведено для добавок 0,5 и 5 мг/л искомых элементов в хrome (табл. 6).

Таблица 6

**Результаты определения содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi
методом «введено–найдено» (n=2, P=0,95)**

Определяемые элементы	Введенное количество элемента/его найденное значение, мг/л	
Si	0,5/0,49	5/5,45
P	0,5/0,53	5/5,62
Fe	0,5/0,47	5/5,03
Cu	0,5/0,54	5/4,85
Zn	0,5/0,48	5/5,33
As	0,5/0,56	5/4,65
Sn	0,5/0,51	5/4,79
Sb	0,5/0,51	5/5,90
Pb	0,5/0,47	5/4,77
Bi	0,5/0,44	5/4,97

Таким образом, содержание вредных примесей определяется в хrome с достаточной точностью.

Результаты испытаний образца хрома, а также погрешности определения приведены в табл. 7.

Таблица 7

**Результаты определения содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi в хrome
(n=5, P=0,95)**

Образец	Содержание элементов, % (по массе)									
	Si	P	Fe	Cu	Zn	As	Sn	Sb	Pb	Bi
Хром Х99Н4	0,100	0,0010	0,18	0,00030	0,0010	0,00007	0,00010	0,000040	0,00030	<0,00001
Погрешность, % (по массе)	0,008	0,0001	0,01	0,00002	0,0001	0,00001	0,00002	0,000005	0,00004	<0,000001

Обсуждение и заключения

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– выбраны условия микроволновой пробоподготовки хрома для определения содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi методом ИСП-МС;

– хром полностью растворяется в смеси вода (10 мл)+HCl (15 мл)+HNO₃ (5 мл), определяемые элементы при этом полностью переходят в раствор. Навеска хрома при растворении составляла 0,5 г;

– установлен следующий порядок растворения хрома: сначала добавляется вода, затем – соляная кислота, далее смесь нагревается до 120°C в течение 15 мин, выдерживается при 120°C, 20 мин и, после того как автоклавы остынут, производится добавка азотной кислоты;

– показана возможность точного определения содержания Si, P, Fe, Cu, Zn, As, Sn, Sb, Pb и Bi (в диапазоне концентрации от 0,00001–0,18% (по массе)) в хrome методом ИСП-МС с применением реакционно-столкновительной ячейки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Шилов Д.С., Чибышева Д.В., Артамонов О.Ю. Роль хрома в коррозионно-электрохимическом поведении углеродистых сталей //Известия МГТУ «МАМИ». 2013. Т. 4. №1. С. 89–96.
2. Колокольцев В.М., Гольцов А.С., Столяров А.М. Выбор нового состава жароизносостойкого чугуна //Литейное производство. 2013. №6. С. 2–7.
3. Литейный сплав на основе алюминия: пат. 2385358 Рос. Федерация; опубл. 27.03.10.
4. Сплав для изготовления штампового инструмента: пат. 2392341 Рос. Федерация; опубл. 20.06.10.
5. Амирханова Н.А., Хамзина А.Р. Повышение коррозионной стойкости сплава ЭП648к высокотемпературной газовой коррозии //Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. 2014. №36. С. 38–48.
6. 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.
7. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
8. Мин П.Г., Сидоров В.В. Опыт переработки литейных отходов сплава ЖС32-ВИ на научно-производственном комплексе ФГУП «ВИАМ» по изготовлению литых прутковых (шихтовых) заготовок //Авиационные материалы и технологии. 2013. №4. С. 20–25.
9. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б., Сурова В.А. Развитие процесса направленной кристаллизации лопаток ГТД из жаропрочных сплавов с монокристаллической и композиционной структурой //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 3–8.
10. Мин П.Г., Сидоров В.В. Рафинирование отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ от примеси кремния в условиях вакуумной индукционной плавки //Труды ВИАМ. 2014. №9. Ст. 01 (viam-works.ru).
11. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения //Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.
12. Hu J., Wang H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS //Mikrochim. Acta. 2001. V. 137. P. 149–155.

-
13. Лейкин А.Ю., Якимович П.В. Системы подавления спектральных интерференций в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой //Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. №8. С. 752–762.
 14. МИ 1.2.052–2013. Методика измерений массовой доли примесей Р, Мn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.
 15. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 276 с.
 16. Тормышева Е.А., Смирнова Е.В., Ермолаева Т.Н. Определения оксидов железа (III), кальция и алюминия в магниевых огнеупорах методом АЭС с ИСП в условиях микроволнового разложения пробы //Вестник Воронежского государственного университета. 2010. №1. С. 51–55.