

УДК 669.018.44:669.245

*Б.С. Ломберг¹, А.А. Шестакова¹, М.Н. Летников¹, М.М. Бакрадзе¹***ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И НАПРЯЖЕНИЙ
НА ХАРАКТЕР НАНОЧАСТИЦ γ' -ФАЗЫ В СПЛАВЕ ВЖ175-ИД**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-3-10

Представлено исследование стабильности наноразмерных частиц γ' -фазы в деформируемом жаропрочном никелевом сплаве ВЖ175-ИД после испытаний на растяжение при комнатной температуре, на длительную прочность при максимальных рабочих температурах и нагрузках, а также после испытания по режимам, характерным для реальных деталей турбины высокого давления. Показан вклад зернограницных частиц γ' -фазы размером менее 100 нм в механизм упрочнения дискового деформируемого жаропрочного никелевого сплава ВЖ175-ИД при высоких температурах.

Ключевые слова: жаропрочный никелевый сплав, структура, γ' -фаза, нанофаза, стабильность, разрушение.

*B.S. Lomberg¹, A.A. Shestakova¹, M.N. Letnikov¹, M.M. Bakradze¹***THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND STRESSES ON NATURE
OF NANOSIZE γ' -PHASE IN Ni-BASE SUPERALLOY VZh175-ID**

The investigation of the stability of nano-sized γ' -phase particles in cast-and-wrought Ni-base Superalloy VZh175-ID are presented. It was carried out after tension testing at room temperature, after rupture strength testing at the maximum working temperature and stresses and also after rupture strength testing at regimes, which are distinctive for the real parts of high pressure turbine. The contribution of grain-boundary particles γ' -phase with size below 100 nm in the strengthening mechanism was shown for cast-and-wrought Ni-base Superalloy VZh175-ID at high temperatures.

Keywords: Ni-base superalloy, microstructure, γ' -phase, nanophase, stability, fracture.

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 для высоконагруженных деталей горячего тракта современных авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) применяют жаропрочные сплавы на никелевой основе (ЖНС). Из материалов, полученных по литейной технологии, изготавливают рабочие и сопловые лопатки с равноосной или монокристаллической структурой. Свариваемые ЖНС применяют для изготовления элементов камеры сгорания и сложнопрофильных деталей статора. Из никелевых сплавов, полученных методами пластической деформации и гранульной металлургии, производят диски последних ступеней компрессора высокого давления (КВД) и турбины высокого давления (ТВД) [1–3]. Диски относятся к группе основных деталей ГТД, так как в случае возможного разрушения невозможно гарантировать локализацию обломков детали в пределах корпуса двигателя, что может привести к полному отказу двигателя и созданию аварийной ситуации. Циклический ресурс наиболее нагруженных дисков ограничивает ресурс всей силовой установки [4–7].

Разработка новых материалов для авиационных ГТД – трудоемкий и многогранный процесс, многие из этапов которого требуют углубленных исследований. Необходимо

подбирать химический состав сплава, разрабатывать технологию получения и обработки заготовок деталей, проводить полный комплекс механических испытаний при различных температурах, а также получать данные по изменению макро- и микроструктуры в процессе эксплуатации и влиянию этих изменений на механические свойства материала. Конечные результаты подвергают поэтапной проверке и анализу в процессе перехода от экспериментальных заготовок-прототипов к промышленным партиям деталей [8]. При разработке дисковых ЖНС, как правило, определяют предельные свойства материала: кратковременную прочность, пластичность и ударную вязкость в диапазоне рабочих температур, пределы длительной прочности и малоциклового усталости при заданных по времени базах и условиях нагружения. Возможные изменения микроструктуры исследуют после выдержек и/или испытаний при данных предельных режимах [9].

В реальных конструкциях авиационных двигателей диски КВД и ТВД имеют определенные запасы по несущей способности и детали из жаропрочных сплавов испытывают меньшие нагрузки и температурное воздействие в течение гораздо более длительного времени, составляющего десятки тысяч часов. Несмотря на то что для дисковых ЖНС, применяемых для заготовок дисков современных ГТД, активное растворение упрочняющей γ' -фазы начинается при температурах $>800^\circ\text{C}$, определенные изменения микроструктуры возможны и при более низких температурах в условиях совместного воздействия температур и действующих механических нагрузок [10].

В связи с этим в данной работе поставлена задача поэтапно выявить закономерности изменения структурно-фазового состава деформируемого ЖНС марки ВЖ175-ИД, применяемого для дисков КВД и ТВД в составе ГТД пятого поколения, не только при температурном воздействии (длительная выдержка без нагрузки), но и при приложении нагрузки при комнатной температуре (растяжение), а также при испытаниях на длительную прочность, в том числе по режимам, характерным для реальных деталей ТВД.

В статье [11] описаны эффекты от усложнения легирования материала, особенности формирования структурных составляющих, их вклад в упрочнение, а также механические и технологические свойства деформируемого дискового сплава ВЖ175-ИД. Основной задачей проведенного исследования было определение стабильности частиц γ' -фазы размером <100 нм (нанофазы) после каждого этапа термической обработки, а также после изотермических выдержек в интервале температур эксплуатации материала. Однако известно, что помимо температурного воздействия, важным фактором, влияющим на работоспособность материала, является нагрузка, так как в реальных условиях эксплуатации диски ГТД подвергаются сложному температурно-напряженному воздействию по сечению изделия. При этом по границам зерен активизируются процессы растворения γ' -фазы, которые приводят к ускорению разупрочнения этих границ [12].

Цель данной работы – продолжение исследований морфологии и изменений наноразмерной γ' -фазы. В задачи работы входило также изучение закономерностей изменения размера и морфологии частиц нанофазы при одновременном воздействии на материал температуры и постоянно приложенного напряжения, в том числе соответствующих реальным условиям эксплуатации дисков.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.7. «Высокотемпературные деформируемые сплавы и композиционные материалы, упрочненные тугоплавкими металлическими волокнами и частицами, карбидами, нитридами и др., истираемые уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [13].

Материалы и методы

Аналогично предыдущей статье [11] в качестве материала для исследований выбран высокожаропрочный деформируемый сплав ВЖ175-ИД на основе никеля системы легирования Ni–Co–Cr–W–Mo–V–Al–Ti–Nb–C. Образцы из сплава получены после

вакуумно-индукционной выплавки с переплавом в вакуумной дуговой печи, изотермической штамповки на воздухе в несколько переходов и стандартной термической обработки (заковки и двойного старения) для данного материала [14]. Для проведения механических испытаний из кольцевых припусков штамповок изготовлены гладкие цилиндрические образцы с рабочей частью диаметром 5 мм и рабочей длиной $l=5d$. Испытания на растяжение и длительную прочность проводили по ГОСТ 1497–84 и ГОСТ 10145–81 соответственно.

Для исследования микроструктуры изготовлены шлифы из зоны вблизи изломов рабочей части образцов вдоль оси приложения нагрузки. Изготовление образцов проводили на оборудовании фирмы Struers шлифованием с последующей полировкой суспензиями различной зернистости (от большей к меньшей). Исследование образцов проводили после электролитического травления раствором бихромата калия в фосфорной кислоте в течение 3–5 с при напряжении 1 В. Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе фирмы Hitachi модели SU 8010 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Результаты

Для определения влияния температур и напряжений на изменение наноразмерной γ' -фазы в сплаве ВЖ175-ИД анализ микроструктуры проводили на образцах в три этапа:

- 1 – после растяжения при комнатной температуре;
- 2 – после испытаний на длительную прочность при максимальных (паспортных) значениях температуры и напряжения;
- 3 – после имитации температурно-напряженного состояния в диске ТВД пассажирского самолета при взлетном, крейсерском и комбинированном (взлетный+крейсерский) режимах.

Исследования после механических испытаний при комнатной температуре

Для оценки влияния напряжений на изменение γ' -фазы изготовлены продольные шлифы из рабочих частей образцов после растяжения при комнатной температуре. Съемку микроструктуры проводили максимально близко к «месту разрушения образца».

Структура границ зерен после растяжения (рис. 1, а, б) аналогична результатам, полученным после полной термической обработки (рис. 1, в). Микроструктура представлена крупными (~7 мкм) частицами первичной γ' -фазы по границам зерен (рис. 1, а), вторичной γ' -фазой кубоидной морфологии по всему объему зерен (размер ~250 нм) и третичной фазой по границам раздела зерен и фаз (~50 нм) (рис. 1, б).

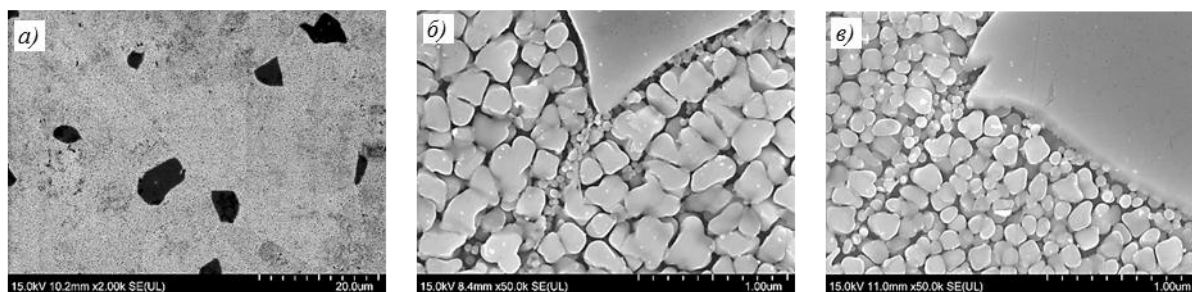


Рис. 1. Микроструктура (а – $\times 2000$; б, в – $\times 50000$) образцов после испытаний на растяжение при 20°C [11]:

а – общий вид; б, в – структура межфазных границ и после полной термической обработки

При исследовании методом растровой электронной микроскопии при увеличениях до $\times 50000$ в материале не обнаруживаются какие-либо изменения наноразмерных частиц γ' -фазы после испытаний на растяжение при комнатной температуре, что соответствует научно-техническим литературным данным по аналогичным сплавам [15–17].

Исследования структуры после механических испытаний при максимальных температурно-напряженных режимах

Работоспособность материала при конкретной температуре определяется напряжением, которому может сопротивляться сплав заданное время, а также стабильностью его структурно-фазовых составляющих. Для оценки стабильности субмикронных частиц γ' -фазы проведены испытания образцов на длительную прочность по двум режимам (температуры и напряжения соответствуют паспортным характеристикам сплава ВЖ175-ИД для временной базы 100 ч):

- режим 1 – температура 650°C, приложенная постоянная нагрузка 1050 МПа (время до разрушения 247 ч);
- режим 2 – температура 750°C, приложенная постоянная нагрузка 637 МПа (время до разрушения 244 ч).

После проведения механических испытаний изготовлены продольные микрошлифы из рабочей части образцов. На рис. 2 представлены микроструктуры образца, испытанного по режиму 1. Вблизи зоны разрушения (рис. 2, а, б) наблюдается незначительное искажение морфологии вторичной γ' -фазы, вызванное, вероятно, действием напряжений в процессе испытаний. Вдоль границ зерен и границ раздела фаз присутствуют частицы наноразмерной γ' -фазы. Общий вид структуры в зоне разрушения (рис. 2, б) и на расстоянии 10 мм от него (рис. 2, в) – одинаковый. Следует отметить также, что общий вид микроструктуры и морфология вторичной и нанодисперсной γ' -фазы в образцах после испытаний на длительную прочность и в образце после изотермической выдержки при температуре 650°C идентичны (рис. 2, г).

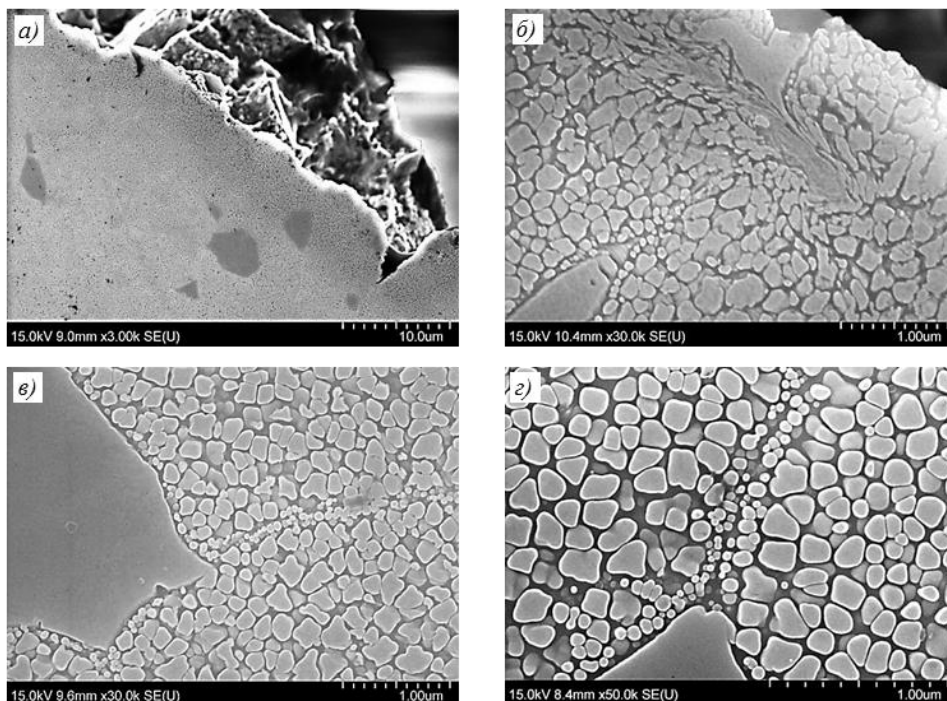


Рис. 2. Микроструктура (а – $\times 3000$; б, в – $\times 30000$; г – $\times 50000$) образцов после испытаний на жаропрочность по режиму 1 [11]:

а, б – зона разрушения; в – 10 мм от зоны разрушения; г – после выдержки при 650°C без приложения нагрузки

При исследовании структуры образцов после механических испытаний по режиму 2 видны характерные «пустоты» по границам зерен (рис. 3, *а*). При большем увеличении видно, что вдоль границ зерен и межфазных границ отсутствует наноразмерная γ' -фаза, а разрушение происходит преимущественно по границам зерен (рис. 3, *б*). Вторичная γ' -фаза практически не имеет искажений в зоне разрыва, ее геометрическая форма и размер (~250 нм) не отличается от структуры, полученной после выдержки при температуре 750°C без приложения нагрузки (рис. 3, *з*).

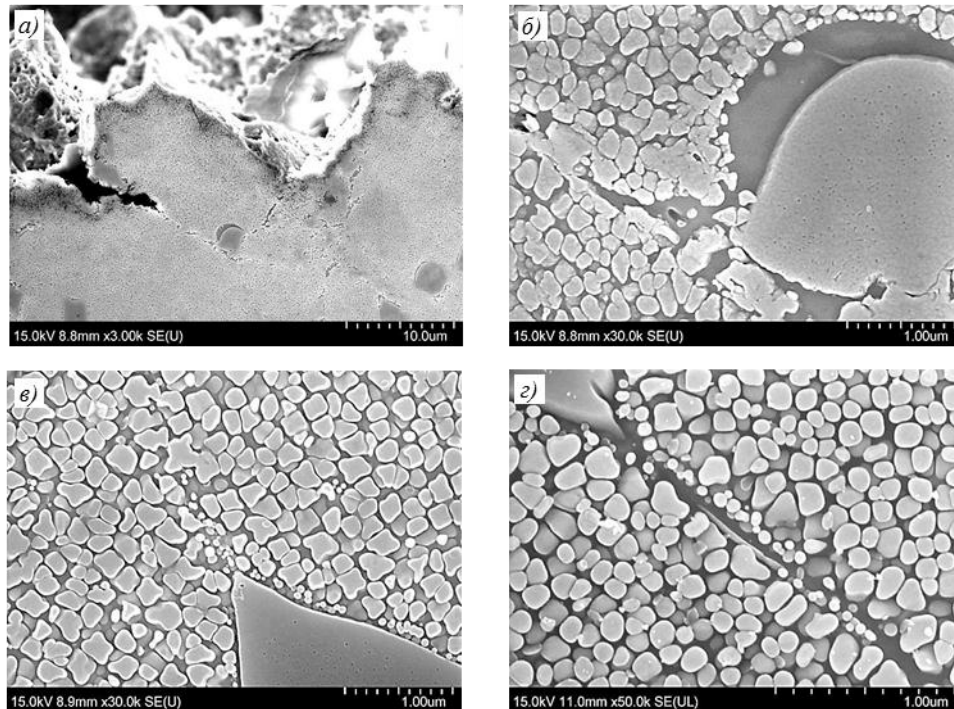


Рис. 3. Микроструктура (*а* – $\times 3000$; *б*, *в* – $\times 30000$; *г* – $\times 50000$) образцов после испытаний на жаропрочность по режиму 2 [11]:

а, *б* – зона разрушения; *в* – 10 мм от зоны разрушения; *г* – после выдержки при 750°C без приложения нагрузки

Исследование образца на расстоянии 10 мм от места разрушения (рис. 3, *в*) показало отсутствие «пустых» границ зерен. В структуре материала присутствует γ' -фаза разной дисперсности, в том числе наноразмерная. Данная структура также не отличается от результатов, полученных после изотермической выдержки материала при 750°C без приложения нагрузки (рис. 3, *г*).

Исследования после механических испытаний при реальных эксплуатационных нагрузках и температурах

Материалы для элементов ГТД всегда выбирают с запасом по предельно допустимым рабочим температурам и напряжениям. В большинстве современных пассажирских самолетов диски ГТД из ЖНС подвергаются температурному воздействию, не превышающему 600°C, однако они должны выдерживать достаточно длительный временной ресурс при данных температурах [18].

Для имитации реального режима эксплуатации дисков последних ступеней КВД и дисков первой и второй ступени ТВД образцы из сплава ВЖ175-ИД подвергали испытаниям по режимам, соответствующим реальным эксплуатационным нагрузкам в двигателе типа ПД-14 (см. таблицу).

Режимы испытаний образцов из сплава ВЖ175-ИД для имитации нагрузок и температур в дисках ГТД

Режим испытания	Нагрузка, МПа	Температура, °С	Продолжительность испытания, ч
Взлетный	795	590	680
Крейсерский	883	510	1000
Взлетный и крейсерский	795/883	590/510	680+1000

За время испытаний ни один из образцов не был доведен до разрушения, а удлинение составило <1%, что соответствует запасам прочности и долговечности дисковых материалов. Для исследования микроструктуры использовали рабочую часть образцов (шлифы изготавливали вдоль оси приложения нагрузки при испытаниях).

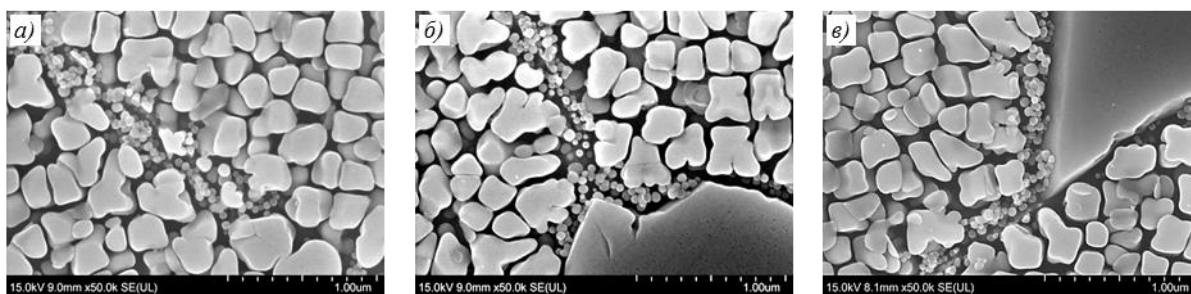


Рис. 4. Микроструктура ($\times 50000$) образцов после имитации наработки:

a – взлетный режим; *б* – крейсерский режим; *в* – взлетный+крейсерский режим

За время испытаний структура всех образцов (рис. 4) не изменилась, по границам зерен присутствует γ' -фаза размером до 100 нм, в теле зерна наблюдается вторичная γ' -фаза размером до 300 нм, что соответствует исходному состоянию сплава после полной термической обработки.

Обсуждение и заключения

По результатам проведенных исследований установлено, что приложение кратковременной разрывающей нагрузки при комнатной температуре не влияет на морфологию вторичной и наноразмерной γ' -фазы в сплаве ВЖ175-ИД. Разрушение происходит преимущественно по внутризеренному механизму, что соответствует данным по жаропрочным никелевым сплавам-аналогам [19, 20].

При воздействии максимальных температур и нагрузок при испытаниях на длительную прочность по паспортным режимам сплава ВЖ175-ИД при температуре 650°C в материале отсутствует деградация структуры, обнаруживаемая при увеличении до $\times 50000$. Общий вид субмикронной структуры аналогичен структуре материала после изотермической выдержки при такой же температуре, но без приложения нагрузки. Разрушение образца происходит преимущественно по тому же механизму, что и при комнатной температуре (внутризеренному).

При увеличении температуры до 750°C с соответствующей нагрузкой в зоне разрушения образца наблюдаются «пустоты» вдоль межфазных границ. Предположительно на их месте присутствовала наноразмерная γ' -фаза, которая растворилась под одновременным воздействием высоких температур и напряжений. Однако следует отметить, что расчетная база для жаропрочности при температуре 750°C с нагрузкой 637 МПа составляет 100 ч, а продолжительность испытания до разрушения образца составила 244 ч.

В работе [9] показано, что растворение наноразмерной γ' -фазы под воздействием температуры начинается при 800°C, а скорость данного процесса увеличивается с повышением температуры. После изотермической выдержки в течение 2 ч при температуре 850°C нанофаза в сплаве ВЖ175-ИД отсутствует, т. е. под действием нагрузки растворение наноразмерной γ' -фазы происходит уже при 750°C. Полученные результаты свидетельствуют, что наличие нанодисперсной γ' -фазы по границам зерен вносит определенный вклад в упрочнение сплава ВЖ175-ИД и сдерживает механизмы зернограничного разрушения.

Исследования структуры после имитации крейсерского и взлетного режимов работы двигателя показали, что структура сплава ВЖ175-ИД в этих условиях стабильна, несмотря на длительные выдержки: по границам зерен и границам раздела фаз присутствуют частицы наноразмерной γ' -фазы, упрочняющая фаза имеет преимущественно кубоидную структуру со средним размером частиц 250 нм.

Дальнейшие исследования в данной области будут связаны с анализом изменения микроструктуры сплава ВЖ175-ИД после эксплуатации в составе двигателя, а также при учете возможных забросов температур в компрессоре и турбине при работе двигателя на максимальных режимах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые материалы / под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. 736 с.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
3. Zhang G.Q. Research and Development of High Temperature Structural Materials for Aero-Engine Application // Acta Metallurgica sinica. 2005. Vol. 18. No. 4. P. 443–452.
4. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
5. Иноземцев А.А., Сандарский В.Л. Газотурбинные двигатели. Пермь: Авиадвигатель, 2006. 1204 с.
6. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
7. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 372 p.
8. Чабина Е.Б. Влияние эксплуатационных факторов на состояние поверхностей раздела в материале высокожаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №8. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-2-2.
9. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Материаловедение: учеб. для высших технических учебных заведений. 8-е изд. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 с.
10. Назаркин Р.М., Колодочкина В.Г., Оспенникова О.Г., Орлов М.Р. Необратимые изменения тонкой структуры монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов в процессе длительной эксплуатации турбинных лопаток // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №12. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-3-3.
11. Ломберг Б.С., Шестакова А.А., Бакрадзе М.М., Карачевцев Ф.Н. Исследование стабильности γ' -фазы размером менее 100 нм в жаропрочном никелевом сплаве ВЖ175-ИД // Авиационные материалы и технологии. 2018. №4 (53). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-3-10.

12. Симс Ч.Т., Столофф Н.С., Хагель У.К. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок в 2 кн. М.: Металлургия, 1995. Кн. 2. 369 с.
13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
14. Овсепян С.В., Ломберг Б.С., Бакрадзе М.М., Летников М.Н. Термическая обработка деформируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 122–130.
15. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). М.: Наука и технология, 2013. 264 с.
16. Boittin G., Locq D., Rafray A., Caron P., Kanouté P., Gallerneau F., Cailletaud G. Influence of γ' precipitate size and distribution on LCF behavior of a PM disk superalloy // Superalloys-2012. USA: TMS, 2012. P. 167–176.
17. Yiqiang C., Prasath R., Slater T.J.A. et al. An investigation of diffusion-mediated cyclic coarsening and reversal coarsening in an advanced Ni-based superalloy // Acta Materialia. 2016. Vol. 110. P. 295–305.
18. На пути к 3-й стратегии управления ресурсом [Электронный ресурс]. URL: http://www.pmz.ru/pr/other/aviadv/IB-16/IB-16_26/ (дата обращения: 04.10.2019).
19. Бакрадзе М.М., Ломберг Б.С., Филонова Е.В., Чабина Е.Б. Оценка структурно-фазовой стабильности жаропрочного сплава ВЖ175 после термической обработки и имитаций наработок при рабочей температуре // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №7 (55). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-5-5.
20. Powell A., Bain K., Wessman A. et al. Advanced supersolvus nickel powder disk alloy DoE: chemistry, properties, phase transformations and thermal stability // Superalloys-2016. USA: TMS, 2016. P. 189–197.

УДК 669.245

Н.А. Кузьмина¹, Л.А. Пьянкова²**КОНТРОЛЬ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОТЛИВОК
НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19

Рассматриваются методы рентгеновской дифракции, применяемые для оценки качества структуры монокристаллических отливок жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). Приводятся результаты определения кристаллографической ориентации (КГО) монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов, полученные на рентгеновском дифрактометре, оснащенном изогнутым позиционно-чувствительным детектором. Приводятся экспериментальные данные оптимальных условий регистрации кривой «качания» в целях контроля кристаллографической ориентации монокристаллических отливок ЖНС.

Ключевые слова: кристаллографическая ориентация монокристаллов, рентгеновская дифракция, изогнутый позиционно-чувствительный детектор, кривые «качания», контроль кристаллографической ориентации.

N.A. Kuzmina¹, L.A. Pyankova²**CONTROL OF CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION
OF MONOCRYSTALLINE NICKEL
CASTINGS HEAT-RESISTANT ALLOYS
BY X-RAY DIFFRACTOMETRY**

The article analyzes the methods of x-ray diffraction used to assess the quality of the structure of single-crystal castings of heat-resistant nickel alloys. The results of determination of crystallographic orientation of single crystals of nickel heat-resistant alloys obtained on an x-ray diffractometer equipped with a curved position-sensitive detector are presented. The data of optimal shooting conditions for obtaining a «swing» curve in order to control the crystallographic orientation of single-crystal castings are presented.

Keywords: crystallographic orientation of single crystals, x-ray diffraction, curved position-sensitive detector, «swing» curves, control of crystallographic orientation.

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

²Акционерное общество «Научные приборы» [Joint Stock Company «Scientific instruments»]; e-mail: difray@sinstr.ru

Введение

В горячем тракте газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ) самыми термонапряженными деталями являются рабочие лопатки из жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), которые должны работать десятки тысяч часов в широких интервалах напряжений и температур, нередко приближающихся к температуре плавления сплава [1–3].

Для производства монокристаллических лопаток используют современные безуглеродистые жаропрочные никелевые сплавы, обладающие высокими характеристиками жаропрочности. В отличие от поликристаллических изотропных материалов

физические свойства монокристаллов жаропрочных сплавов анизотропны и зависят от кристаллографического направления структуры, совпадающего с осью приложения внешней нагрузки. Поэтому к лопаткам из этих сплавов предъявляются очень жесткие требования по качеству кристаллической структуры, от которого во многом зависят механические свойства изделий из ЖНС [4–6].

Для того чтобы обеспечить оптимальный комплекс механических свойств и максимальный ресурс работы изделия, учитывают анизотропию физико-механических свойств и выбирают рациональную кристаллографическую ориентацию монокристалла относительно направления действия главных напряжений. Оптимальное сочетание прочностных свойств обеспечивают монокристаллы, выращенные в направлении [001] или [111], совпадающим с осью приложения внешней нагрузки. Поэтому в технологии производства монокристаллических литых лопаток существуют требования по аксиальной (осевой) кристаллографической ориентации [7–10].

Для того чтобы кристалл, образующий лопатку, рос в соответствии с заданным кристаллографическим направлением, применяют метод направленной кристаллизации, когда направление теплоотвода одинаково по всей поверхности фронта роста и совпадает с направлением кристаллизации, а также технологию затравочного монокристаллического литья. При этом монокристаллическая структура передается лопатке от специально подготовленной затравки, которая позволяет расти в заданном направлении только одному кристаллу (рис. 1). Очевидно, что качество структуры затравки во многом определяет структуру будущей лопатки.

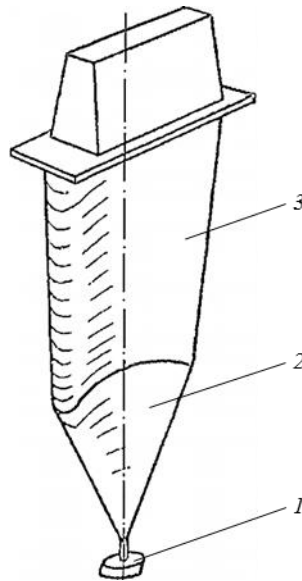


Рис. 1. Общий вид отливки монокристаллической лопатки:
1 – затравка; 2 – конус-кристалловод; 3 – турбинная лопатка

Монокристаллические отливки из жаропрочных сплавов в условиях дендритного роста не обладают совершенной кристаллической структурой и относятся к категории несовершенных – их структура может быть фрагментирована, содержать макроблоки и посторонние кристаллы. Поэтому при производстве монокристаллических литых лопаток процедуре контроля качества структуры подвергается большое количество однотипных образцов: 100% – затравок, а затем 100% ростовых конусов отливок лопаток ЖНС. При оценке качества структуры монокристаллической отливки ЖНС важно определить угол отклонения заданного кристаллографического направления от продольной оси, вдоль которой будут действовать главные растягивающие напряжения, а

также степень фрагментированности структуры, которая, в свою очередь, характеризуется наибольшей величиной угла разориентации. Предельно допустимые значения угла отклонения заданного кристаллографического направления от продольной оси отливки регламентируются конструктором.

Для проведения контроля ростовой структуры отрезанные затравки и ростовые конусы очищают пескоструйной обработкой и подвергают глубокому травлению для удаления деформированного при резке слоя и выявления дендритной структуры на боковой и торцевой поверхностях. После визуального и металлографического контроля поверхности монокристаллических отливок для оценки аксиальной структуры используют методы рентгеновской дифрактометрии.

Для контроля кристаллографической ориентации (КГО) монокристаллических отливок ЖНС широко применяются неразрушающие методы рентгеновской дифрактометрии.

Для исследований по методу Лауэ с использованием острофокусной трубки получают дифракционную картину при освещении неподвижного монокристалла полихроматическим первичным пучком в точке. При этом возникающее дифрагированное излучение регистрируют двухмерным позиционно-чувствительным детектором – рентгенографической пластиной с фотостимулируемым люминофором. После чего полученные дифракционные картины переводят в цифровой формат на сканере высокого разрешения для визуализации и расчетов КГО [10–13].

Другой метод, применяемый для оценки качества кристаллической структуры монокристаллических отливок ЖНС, – метод «качания». Регистрация дифракционных спектров проводится в характеристическом излучении при непрерывном вращении образца. Для исследований по этому методу традиционно используются дифрактометры, оснащенные точечными сцинтилляционными детекторами [14, 15].

Однако в последнее время, наряду с точечными детекторами, стали применяться координатные или позиционно-чувствительные детекторы (ПЧД) с большим углом одновременной регистрации спектра. Это линейные ПЧД (газонаполненные или полупроводниковые) с углом регистрации 5–10 градусов, а также изогнутые газонаполненные ПЧД с углом одновременной регистрации рентгеновских импульсов до 40–50 градусов. Особенностью конструкции ПЧД является возможность определения координаты (позиции) регистрируемых квантов в режиме реального времени, а в случае применения изогнутых ПЧД позволяет во многих случаях отказаться от пошагового сканирования углового диапазона для регистрации дифракционной картины, что значительно упрощает как конструкцию дифрактометра, так и решение определенных задач рентгенодифракционного анализа [16, 17].

Цель данного исследования – подобрать режим съемки монокристалла ЖНС на дифрактометре с изогнутым газонаполненным ПЧД, при котором получаемые дифракционные картины – кривые «качания» – идентичны полученным при съемке на дифрактометре с точечным сцинтилляционным детектором, а также показать возможность использования дифрактометров, оснащенных изогнутым газонаполненным ПЧД для контроля качества структуры монокристаллов ЖНС.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выбраны монокристаллические образцы ЖНС, полученные методом направленной кристаллизации с использованием затравочной технологии литья. Контроль структуры всей отливки производится на конусокристалловоде, передающем монокристаллическую структуру затравки непосредственно отливке образца, отрезанном перпендикулярно продольной оси Z.

Исследуемая поверхность реза предварительно протравлена для выявления дендритного строения в смеси концентрированной соляной кислоты и перекиси водорода [18] до удаления наклепанного при отрезании слоя и выявления микроструктуры. На рис. 2 приведены микроструктуры протравленных поверхностей, выращенных в кристаллографическом направлении $[111]$ или $[001]$, с отмеченными системами осей, расположенных под углом 120 и 90 градусов соответственно.

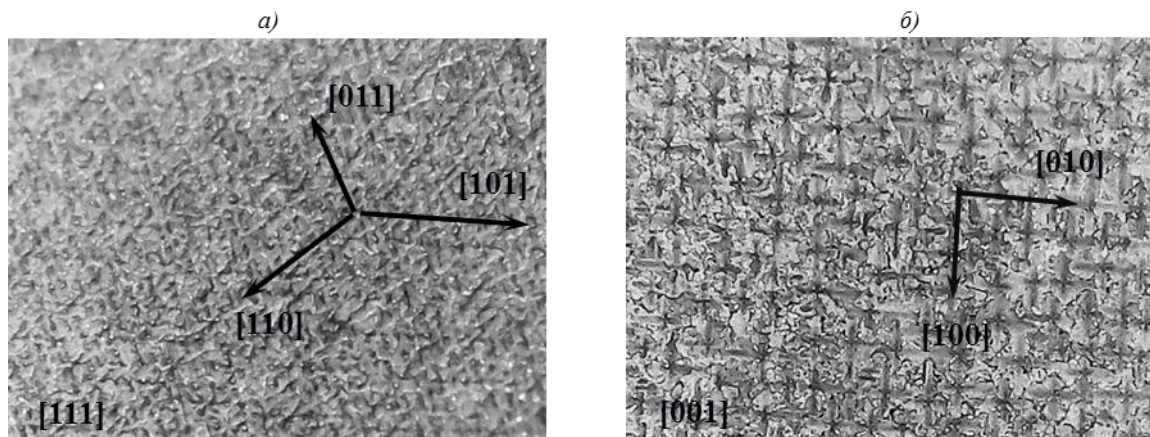


Рис. 2. Поверхность образца жаропрочного никелевого сплава с заданным кристаллографическим направлением структуры $[111]$ или $[001]$ (нормаль к плоскости рисунка), протравленная для выявления микроструктуры ($\times 40$)

Анализ структуры образца ЖНС методом рентгеновской дифрактометрии выполнен на настольном дифрактометре Дифрей-401 с изогнутым ПЧД (диапазон одно-временной регистрации углов дифракции 43 градуса) и острофокусной трубкой БСВ-33 (напряжение на трубке 25 кВ, ток 5 мА, $\text{Cu K}\alpha$ -излучение) с расходимостью пучка не более 0,02 градуса. Дифрактометр оснащен автоматизированным устройством перемещения источника рентгеновского излучения, позволяющим изменять его положение от 0 до 60 градусов с минимальным шагом от 0,002 градуса. Кривые «качания» получены в режиме ω -сканирования с использованием щели коллиматора шириной 0,4 мм. Варьируемыми параметрами являлись экспозиция (продолжительность съемки в точке) – от 10 до 40 с, шаг перемещения рентгеновского источника – от 0,5 до 1 градуса, общее время съемки и наличие или отсутствие вращения образца в азимутальной плоскости со скоростью 1 об/20 с.

Результаты и обсуждение

Получение кривой «качания» с протравленной поверхности монокристаллических отливок на дифрактометре с изогнутым ПЧД имеет отличия от классической схемы (рис. 3, а), в которой образец «качается» в плоскости дифракции около точного брэгговского направления. В этом случае имеется один параметр отклонения от точного условия Брэгга – отклонение волны от условия Брэгга в плоскости дифракции. На дифрактометре с изогнутым ПЧД для анализа КГО используются так называемые ω -сканы. Получение ω -сканов (здесь и далее в тексте – кривых «качания») производится при неподвижно установленном образце и детекторе, который установлен в положение 47,5 градусов – для анализа КГО (111), в положение 25 градусов – для анализа КГО (200) или в положение 55 градусов – для анализа КГО (400). Поскольку изогнутый ПЧД имеет широкий интервал регистрации рентгеновских импульсов (43 градуса), положение установки детектора может быть достаточно «вольным», главным условием получения неискаженной дифракционной картины является совпадение регистрируемого диапазона с центральной частью окна детектора. Вокруг главной оси гониометра ω

поворачивается источник рентгеновского излучения в интервале углов приблизительно 10–15 градусов (рис. 3, б). Регистрация дифракционных спектров производится при непрерывном и медленном вращении (1 об/20 с) образца вокруг нормали к его поверхности. Для нахождения оптимального режима анализа изменяли экспозицию сканирования в точке (время экспозиции пропорционально интенсивности дифракционных максимумов и количеству зарегистрированных импульсов) и шаг сканирования по оси ω . Результаты эксперимента приведены в таблице и на рис. 4 и 5.

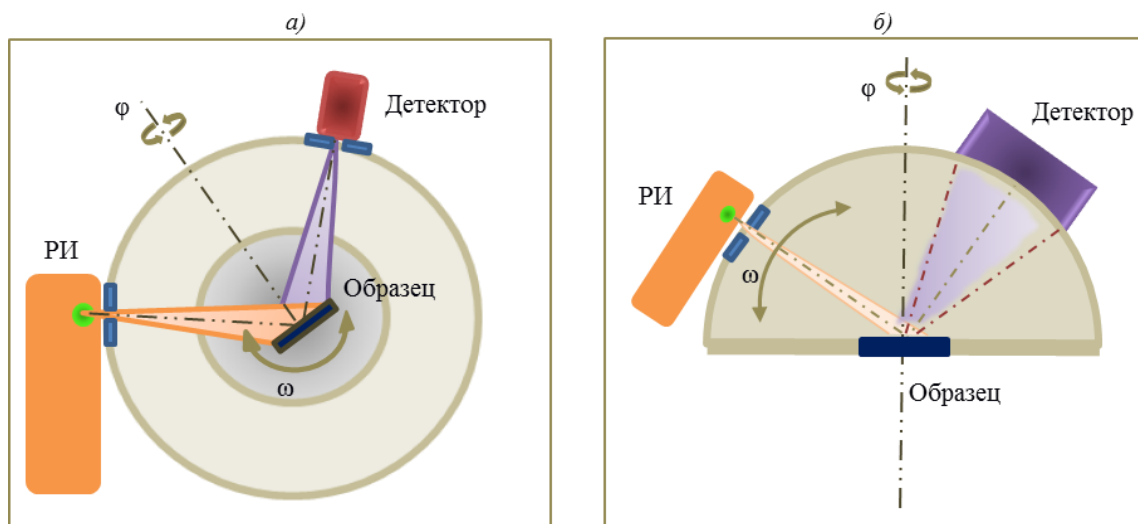


Рис. 3. Рентгенооптическая схема дифрактометра (РИ – источник рентгеновского излучения) для получения кривой «качания»:

а – с точечным сцинтилляционным детектором; б – с изогнутым позиционно-чувствительным детектором

**Данные расчета отклонения кристаллографического направления
от геометрической оси образца, полученные при разных условиях эксперимента**

Образец	Плоскость	Продолжительность съемки, мин	Экспозиция в точке, с	Вращение	Шаг сканирования, градус	Параметр КГО, градус
Ростовой конус [111]	(222)	20	40	+	1	2,4
		13	20	+	0,5	0,76
		6	20	+	1	1,05
		6	20	–	1	1,59
		4	10	–	0,5	0,96
		3*	Непрерывная	Быстрое	0,24	1,44
Ростовой конус К-103 [001]	(002)	20	40	+	0,5	1,2
		20	20	+	0,25	0,68
		6	20	–	0,5	0,81
		5	10	–	0,5	0,96
		4	20	+	1	0,91
	(004)	6	20	–	0,5	1,05
		6	20	+	0,5	0,55
		3*	Непрерывная	Быстрое	0,24	1,29

* Данные получены на дифрактометре с точечным сцинтилляционным детектором в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении; ω -сканирование осуществляли при неподвижном детекторе в положении $\theta_{(hkl)}$ в течение 3 мин и с быстрым вращением образца со скоростью 1 об/с.

На дифрактометрах с точечными сцинтилляционными детекторами кривые «качания» регистрируются при неподвижном источнике рентгеновского излучения и детекторе, также неподвижно установленном в положение $\omega = 2\theta_{(hkl)} = \text{const}$. В зависимости от выбранного кристаллографического направления в ЖНС, детектор устанавливают на угол $2\theta_{(hkl)}$, равный $2\theta_{(222)} = 96,2$ градуса или $2\theta_{(004)} = 118,3$ градуса, для направлений $[111]$ и $[001]$ соответственно. Для получения узкого направленного пучка рентгеновских лучей перед окном рентгеновской трубки и перед детектором устанавливают вертикальные щели (2 мм). Регистрация дифракционных картин производится при непрерывном и быстром (1 об/1 с) вращении образца вокруг оптической оси гониометра (нормали к поверхности образца) φ и непрерывном ω -сканировании в интервале 40 градусов ($\omega = \theta \pm 20$ градусов) (рис. 4, а). Быстрое вращение образца позволяет вывести в отражающее положение все имеющиеся максимумы дифракции структурных блоков. Шаг регистрации импульсов по оси ω синхронизирован с числом оборотов по оси φ : 1 оборот на каждый шаг.

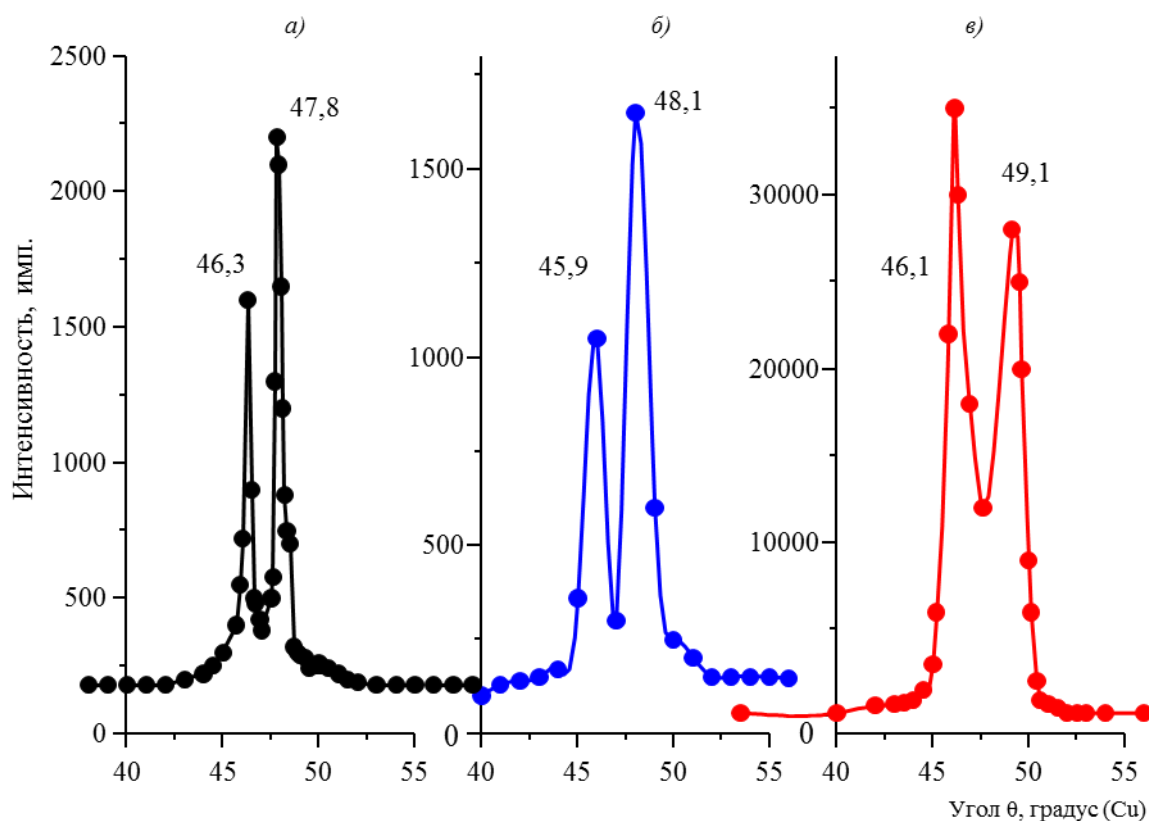


Рис. 4. Кривые «качания» образца затравочного конуса жаропрочного никелевого сплава с плоскости $[111]$, полученные на дифрактометре с изогнутым позиционно-чувствительным детектором (а, б) и дифрактометре с точечным сцинтилляционным детектором (в) с шагом сканирования $0,5$ (а) и 1 градус (б) и временем сканирования 13 (а), 6 (б) и 3 мин (в)

Кривая «качания», полученная на двух конфигурациях, представляет собой набор дифракционных максимумов, симметричных относительно положения $\theta_{(hkl)}$ (рис. 4 и 5). Угол отклонения от КГО определяется как половина углового расстояния между симметричными дифракционными максимумами.

Приведенные на рис. 4 и 5 кривые «качания» ростовых конусов ЖНС с направленной структурой $[111]$ или $[001]$, полученные на двух конфигурациях, схожи внешне,

но сильно отличаются по интенсивности. Кроме того, интенсивность (002) значительно выше интенсивности (004), приведенные на рис. 5, *а, б* кривые это хорошо демонстрируют: интенсивность кривой «качания» от рефлекса (002) соответствует 1500 импульсам, а от рефлекса (004): 500 импульсам. Для получения качественной кривой «качания» с высокой интенсивностью от плоскости (004) нужно увеличить либо время экспозиции, либо соотношение ток/напряжение на источнике рентгеновского излучения, либо считать по более интенсивному отражению плоскости (002), поскольку полученные значения отклонения от КГО от отражений разных порядков (см. таблицу) близкие.

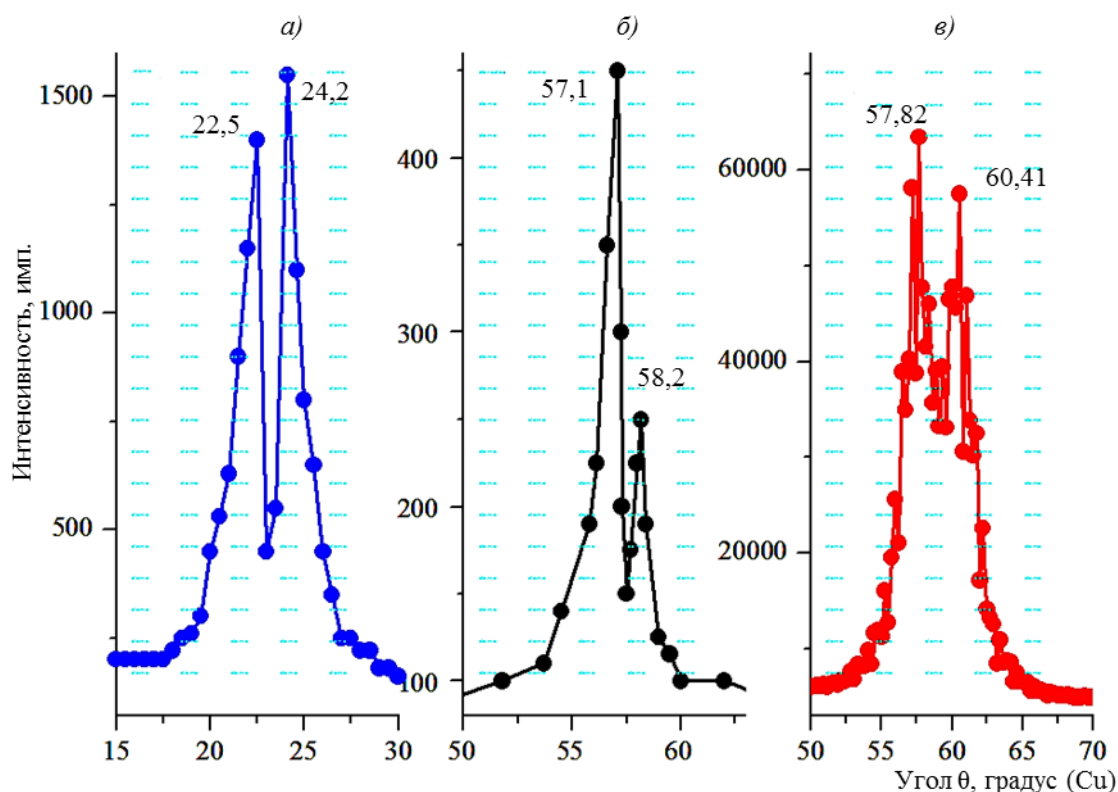


Рис. 5. Кривые «качания» образца затравочного конуса жаропрочного никелевого сплава с плоскости [001], полученные на дифрактометре с изогнутым позиционно-чувствительным детектором (*а, б*) и дифрактометре с точечным сцинтилляционным детектором (*в*) с шагом сканирования 0,5 градуса (*а, б*), рефлексом отражения (002) (*а*) и (004) (*б*) при времени сканирования 6 (*а, б*) и 3 мин (*в*)

В таблице приведены данные расчета отклонения кристаллографического направления от геометрической оси образца в зависимости от выбора условий съемки для двух ростовых конусов. Рентгенодифракционный анализ показал, что оба образца конусов являются монокристаллическими, посторонние кристаллы отсутствуют (рис. 4 и 5). Из данных таблицы видно, что результат в большей части зависит от скорости и шага сканирования и в меньшей – от скорости вращения образца. Кроме того, на значение параметра КГО может влиять способ установки образца, поскольку размер фокусного пятна охватывает область $1,0 \times 4,2$ мм на образце.

Выполненные 12 измерений кривых «качания» проводили с переустановкой образца. Быстрый анализ кривой «качания» (4–5 мин) возможен с поверхности неподвижного образца (без вращения), анализируемая поверхность которого предварительно «выведена» в положение максимального отражения дифракционного пика. Но таким

образом возрастает количество проводимых операций до двух. Наиболее оптимальными являются условия съемки образцов с шагом сканирования 0,5 градуса и экспозицией в точке 20 с, соответствующей полному обороту в плоскости, перпендикулярной нормали к поверхности. Поскольку дифрактометр Дифрей-401 является настольным прибором с маломощным источником рентгеновского излучения, это накладывает определенные ограничения на получение кривых «качания», полностью идентичных кривым, полученным на классических дифрактометрах. Так, минимальное время съемки на дифрактометре Дифрей-401, достаточное для получения качественной кривой «качания», составляет 4–6 мин, что в 1,5–2 раза больше, чем на дифрактометре высокого разрешения с точечным сцинтилляционным детектором.

Точность измерений при определении отклонения от КГО на любом из дифрактометров ограничена точностью реза отливки, обычно не превышающей 1 градуса.

Заключения

Результаты измерений, полученные на дифрактометре с изогнутым ПЧД, сопоставимы с результатами, полученными на дифрактометре с точечным сцинтилляционным детектором. Таким образом, на основании проведенного исследования возможно применение дифрактометра Дифрей-401 с изогнутым ПЧД для контроля качества структуры монокристаллов ЖНС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.
2. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
3. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Демонис И.М. Технология получения монокристаллических отливок турбинных лопаток ГТД заданной кристаллографической ориентации из ренийсодержащих жаропрочных сплавов // *Литейные жаропрочные сплавы. Эффект* С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 206–219.
4. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокорениевого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 25–31.
5. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Исследование влияния переменного управляемого температурного градиента на особенности структуры, фазовый состав, свойства высокотемпературных жаропрочных сплавов при их направленной кристаллизации // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2016. №6 (111). С. 43–61.
6. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Орехов Н.Г., Голубовский Е.Р. Анизотропия прочностных характеристик в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2005. Спецвыпуск. С. 225–236.
7. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Орехов Н.Г., Остроухова Г.А. Структура и ростовые дефекты монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2005. Спецвыпуск. С. 190–202.
8. Назаркин Р.М., Колодочкина В.Г., Оспенникова О.Г., Орлов М.Р. Изменения микроструктуры монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов в процессе длительной эксплуатации турбинных лопаток // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 9–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-9-17.

9. Назаркин Р.М. Рентгенодифракционные методики прецизионного определения параметров кристаллических решеток никелевых жаропрочных сплавов (краткий обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-41-48.
10. Сидохин Е.Ф., Сидохин Ф.А., Хаютин С.Г. О субструктуре монокристаллических лопаток ГТД // *Авиационная промышленность*. 2009. №1. С. 34–36.
11. Сидохин Ф.А., Сидохин А.Ф., Сидохин Е.Ф. Об определении кристаллографической ориентации монокристаллов методом Лауэ // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. №1. С. 35–37.
12. Потрахов Н.Н., Хаютин С.Г., Лифшиц В.А., Осес Р. Установка ПРДУ-КРОС для экспрессного определения кристаллографической ориентации кубических монокристаллов по обратным лауэграммам // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. №8. С. 27–30.
13. Кузьмина Н.А., Лифшиц В.А., Потрахов Е.Н., Потрахов Н.Н. Сравнительный контроль структуры монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов рентгеновскими дифракционными методами «качания» и Лауэ // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №9 (81). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-15-25.
14. Лисойван В.И., Заднепровский Г.М. К методике определения ориентации кристаллографической плоскости в монокристалле на дифрактометре // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. 1969. Вып. 4. С. 64–70.
15. Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 256 с.
16. Пьянкова Л.А., Елохин В.А., Архипов С.Н. и др. Контроль функциональных слоев ВТСП-2 с помощью текстурной приставки рентгеновского дифрактометра «Дифрей-401» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. №82 (10). С. 44–46.
17. Гоганов Д.А., Казанский Б.В., Клименская Д.А. и др. Позиционно-чувствительные детекторы мягкого рентгеновского излучения и их применение // *Приборы и техника эксперимента*. 2015. №1. С. 109–116.
18. Макро- и микроструктура никелевых жаропрочных сплавов, предназначенных для монокристалльного литья лопаток [Электронный ресурс]. URL: https://studme.org/151298/tehnika/makro_mikrostruktura_nikelevyh_zharoprochnyh_splavov_prednaznachennyh_monokristalnogo_litya_lopatok (дата обращения: 14.10.2019).

УДК 669.018.44

Л.И. Рассохина¹, О.Н. Битюцкая¹, М.В. Гамазина¹, А.Б. Ечин¹

**ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ ОТЛИВОК ДЕТАЛЕЙ
ГАЗОТУРБИННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ «ДИФФУЗОР»
ИЗ СПЛАВА ВЖ159 В УСЛОВИЯХ
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-20-28

Представлены результаты отработки технологического процесса получения отливок деталей газотурбинных двигателей, таких как «диффузор», в условиях машиностроительного предприятия. Для выявления металлургических дефектов на отливках проведен контроль неразрушающими методами, а для определения механических свойств проведены испытания на растяжение и на длительную прочность.

Сделан вывод о том, что отработанный технологический процесс литья фасонных деталей из сплава ВЖ159 позволяет рекомендовать его к серийному производству для изготовления фасонных отливок деталей авиационных двигателей.

Ключевые слова: сплав ВЖ159, жаропрочные сплавы, литейные свойства, литниково-питающая система, фасонная деталь «диффузор», газотурбинные двигатели.

L.I. Rassokhina¹, O.N. Bityutskaya¹, M.V. Gamasina¹, A.B. Echin¹

**TECHNOLOGICAL PROCESS DEVELOPMENT
OF CASTING DETAILS «DIFFUSER» FOR GAS TURBINE ENGINES
FROM VZh159 SUPERALLOY IN THE CONDITIONS
OF THE MACHINE-BUILDING ENTERPRISE**

The results of development the technological process of obtaining casting parts «diffuser» for gas turbine engines in the conditions of machine-building enterprise are presented. Nondestructive testing was carried out to identify metallurgical defects on castings, and tensile and long – term strength tests were carried out to determine mechanical properties.

The conclusion is made that the fulfilled technological process of casting of shaped parts from VZh159 superalloy allows to recommend it to serial production for production of shaped castings of details of aircraft engines.

Keywords: alloy VZh159, superalloys, casting properties, gate-feeding system, shaped part «diffuser», gas turbine engines.

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

Одной из ответственных и важных деталей газогенератора является корпусная деталь диффузора. Конструктивно диффузор служит для снижения скорости воздуха на входе в жаровую трубу камеры сгорания с целью обеспечения устойчивого процесса горения в камере сгорания и преобразования части кинетической энергии потока воздуха в прирост статического давления. Основные нагрузки – статические, возникающие от потока, проходящего через лопаточную решетку. Через каналы в стойках пропускается воздух из полости за лабиринтом компрессора, обеспечивая

заданное усилие на подшипник. Спереди к диффузору приварен кольцевой пояс, образующий неподвижную часть трехступенчатого лабиринтного уплотнения компрессора. На диффузоре закреплена уплотнительная втулка приемника давления антипомпажной защиты и штуцер отбора воздуха на систему регулирования двигателя.

Для деталей и узлов статора горячей зоны газотурбинного двигателя (ГТД) с наиболее высокой температурой работы – жаровой трубы, диффузора, внутреннего корпуса, экранов, кожухов и других элементов камеры сгорания – используются жаростойкие свариваемые сплавы, обладающие работоспособностью до температур от 1000 до 1100°C [1–5]. К такому классу сплавов относится разработанный во ФГУП «ВИАМ» и до настоящего времени широко применяемый никелевый жаропрочный свариваемый сплав ЭП648 (ВХ4А), обеспечивающий благодаря своим прочностным характеристикам применение в высокотемпературных нагруженных статорных узлах, а благодаря высоким характеристикам жаропрочности и жаростойкости – применение для элементов жаровой трубы (в виде раскатных колец для фланцев и листового проката для тонкостенных обечаек). С целью повышения удельной весовой эффективности, а также для унификации материалов, применяемых в конструкциях, разработана литейная модификация сплава ВХ4А – сплав ВХ4Л, который широко применяется для изготовления диффузоров, завихрителей, фронтальных устройств и элементов форсажных камер [6–9]. Названный сплав относится к классу слабостареющих жаропрочных никелевых сплавов, так как выдержка в интервале температур распада твердого раствора (600–850°C) не приводит к выделению существенной доли дисперсных фаз, что позволяет сохранить пластичность и свариваемость на относительно высоком уровне [10].

Однако опыт применения сплавов ЭП648 (ВХ4А) и ВХ4Л в изделиях показал, что, несмотря на хорошие показатели прочности, технологической пластичности и свариваемости, сплавы имеют ряд серьезных недостатков, ограничивающих ресурс изделий. Одной из важных проблем для этих сплавов является их структурная нестабильность: сплавы в процессе эксплуатации склонны к дополнительному выделению нежелательных топологически плотноупакованных фаз низкопластичной морфологии, что приводит к снижению механической прочности, пластичности и жаропрочности, результатом чего может стать разрушение детали изделия в процессе эксплуатации [10–14].

Ввиду потребности двигателестроения в структуростабильных сплавах во ФГУП «ВИАМ» разработан высокотехнологичный структуростабильный деформируемый сплав ВЖ159 с рабочей температурой до 1000°C, не имеющий недостатков сплава ЭП648 и превосходящий его по свойствам [10–15]. Фазовые составляющие сплава не склонны к вырождению в частицы с нежелательной морфологией структуры, благодаря чему пластические характеристики в диапазоне температур эксплуатации остаются на высоком уровне [10]. Кроме того, сплав ВЖ159 обладает высокими характеристиками свариваемости (в деформированном состоянии), в том числе в термоупрочненном состоянии, что обеспечивает ремонтпригодность деталей и сварных узлов из этого сплава. Сплав ВЖ159 не имеет зарубежных аналогов, однако его применение в авиационной отрасли долгое время ограничивалось по причине отсутствия литейного варианта, необходимого для получения сложнопрофильных деталей из отливок вследствие нецелесообразности и невозможности их изготовления из деформированной заготовки или листа. Отсутствовали также технологии получения отливок из сплава ВЖ159 методом литья по выплавляемым моделям в серийном производстве [6, 14, 15].

Работы по созданию узлов перспективных вертолетных двигателей предполагают проведение работ по отработке технологического процесса получения отливок ГТД из сплава ВЖ159 в условиях машиностроительного предприятия.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.1. «Монокристаллические жаропрочные суперсплавы, включая естественные композиты» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14].

Материалы и методы

В рамках научно-исследовательской работы «Разработка технологий литья и сварки фасонных деталей камеры сгорания из сплава ВЖ159 применительно к изготовлению литосварных конструкций» разработана технология получения отливок фасонных деталей типа «диффузор», выпущена нормативная документация (технологическая инструкция).

Работы по отработке технологии литья отливок фасонных деталей типа «диффузор» из жаропрочного сплава ВЖ159 проводили в производственных условиях АО «ММП им. В.В. Чернышева».

Для проведения опытно-технологических работ ФГУП «ВИАМ» передал на АО «ММП им. В.В. Чернышева» шихтовую прутковую заготовку жаропрочного никелевого сплава ВЖ159, которая, согласно паспорту на продукцию, изготовлена в соответствии с действующей нормативной документацией на сплав ВЖ159 и по показателям качества соответствует техническим требованиям на отливку типа «диффузор», согласованным с АО «ММП им. В.В. Чернышева».

С учетом особенностей производства, модели опытных деталей типа «диффузор» изготовлены из серийной модельной композиции ЗГВ-103М, внутренние отверстия диффузора сформированы на восковой модели при помощи удаляемых керамических стержней (рис. 1–3).



Рис. 1. Общий вид модели детали



Рис. 2. Оформление отверстий в восковой модели диффузора керамическими стержнями



Рис. 3. Общий вид керамического стержня для оформления внутренней полости

Литниково-питающая система (ЛПС) отливки детали ГТД типа «диффузор» должна обеспечить равномерное питание отливки в процессе кристаллизации металла и отсутствие металлургических дефектов (пор, неспаев, рыхлот, рассеянной пористости, корольков), связанных с заливкой металла в керамическую форму. В связи с этим, а также с учетом сложности геометрической формы детали (наличие тепловых узлов в местах перехода тонких стенок к массивному ободу), предложена оптимальная ЛПС (рис. 4), состоящая из массивных «прибылей» в количестве 24 шт., расположенных в местах тепловых узлов отливки и двух кольцевых коллекторов, объединяющих «прибыли» и охватывающих отливку по наружному и внутреннему диаметру.



Рис. 4. Общий вид модельного блока с литниково-питающей системой

При выборе состава керамической формы учитывались геометрические размеры отливки детали диффузора (максимальный диаметр обода составляет 480 мм), а также большая масса (53 кг) расплава, заливаемого в керамическую форму по причине разветвленной ЛПС, обеспечивающей питание массивных тепловых узлов в местах перехода к тонким стенкам (минимальная толщина стенки – до 1,8 мм). С учетом указанных особенностей изготовлены керамические формы следующего состава.

Суспензия первого и второго слоя – на основе электрокорунда (состав керамической шихты по фракциям, %: 25 – F800, 40 – F320, 3 – F230), обсыпка электрокорундом фракции F60; суспензия третьего и четвертого слоя – на основе дистен-силлиманита пылевидного, обсыпка электрокорундом фракции F60; суспензия с четвертого по девятый слой – на основе электрокорунда (состав керамической шихты по фракциям, %: 25 – F800, 40 – F320, 35 – F230), обсыпка электрокорундом фракции F30; девятый слой – без обсыпки (рис. 5).

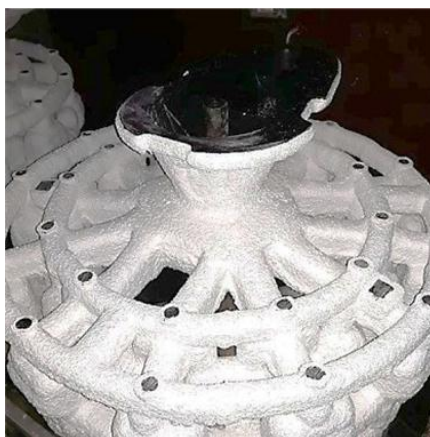


Рис. 5. Общий вид керамической формы детали типа «диффузор» после удаления модельного состава

С использованием рекомендаций ФГУП «ВИАМ» при отработке технологии изготовления опытных отливок фасонных деталей из жаропрочного сплава ВЖ159 применительно к фасонным деталям типа «диффузор» выбраны определенные технологические параметры заливки керамических форм отливки типа «диффузор»: температура нагрева керамических форм, температура перегрева расплава и температура заливки.

Заливку керамических форм проводили на промышленной вакуумной плавильной установке ВИПЭ-3 (рис. 6 и 7).



Рис. 6. Общий вид керамической формы после предварительной прокалки перед загрузкой в вакуумную плавильную установку ВИПЭ-3



Рис. 7. Общий вид залитой керамической формы

Для отливок детали типа «диффузор» шифров 1-159, 2-159 и 3-159 выбраны несколько режимов заливки керамических форм. Фактические замеры режимов заливки трех керамических форм детали типа «диффузор» подтверждают соблюдение режима для получения фасонных деталей из сплава ВЖ159.

После выполнения операций заливки керамических форм, удаления остатков керамики, отрезки отливок от элементов ЛПС произведена термическая обработка отливок трех деталей типа «диффузор» шифров 1-159, 2-159 и 3-159. Согласно рекомендациям ФГУП «ВИАМ», произведена закалка по выработанному режиму: нагрев с печью со скоростью не более 5°С/мин до определенной температуры, выдержка при ней (не менее 30 мин), затем охлаждение в свободном состоянии на воздухе (рис. 8 и 9).



Рис. 8. Общий вид отливки детали типа «диффузор» с элементами литниково-питающей системы



Рис. 9. Общий вид отливки типа «диффузор» после удаления элементов литниково-питающей системы и термической обработки

Для оценки качества отливки и определения наличия металлургических дефектов на отливках фасонной детали типа «диффузор» проведен контроль неразрушающими методами:

- исследование капиллярным методом ЛЮМ17-Пм в соответствии с ГОСТ 1 90282–79 для выявления поверхностных дефектов материала из сплава ВЖ159;
- исследование радиографическим методом на выявление внутренних дефектов материала из сплава ВЖ159.

Для оценки уровня механических свойств на отливках типа «диффузор» проводили испытания: на растяжение – по ГОСТ 1497–2014, на длительную прочность – по ГОСТ 10145–85.

Результаты и обсуждение

После термической обработки проведен контроль качества залитых отливок диффузора на соответствие согласованным техническим требованиям к опытным отливкам фасонной детали типа «диффузор». Проведенный визуальный, рентгенографический и капиллярный контроль показал, что получены плотные отливки, отсутствуют неслитины и плены, трещины, корольки, сквозные рыхлоты. Рентгенографический контроль также выявил на отливках дефекты в виде засоров и раковин, расположенные в основном на верхнем ободе отливок и вызванные неудовлетворительным качеством керамических форм. Выявленные дефекты являются допустимыми, их устранение проводили с помощью слесарной обработки и аргоно-дуговой сварки с промежуточным контролем радиографическим методом. По результатам повторного рентгенопросвечивания выявлено устранение части дефектов. Оставшиеся дефекты устраняли заваркой. Заварку для устранения дефектов проводили дважды с промежуточной термообработкой – повторной закалкой (рис. 10).



Рис. 10. Общий вид фрагмента отливки типа «диффузор» с удаленным слесарной обработкой дефектом

В соответствии с техническими требованиями на опытные отливки фасонных деталей типа «диффузор» из заготовок образцов-свидетелей, вырезанных из ЛПС залитых отливок, изготовлены и испытаны в производственных условиях АО «ММП им. В.В. Чернышева» образцы для проведения кратковременных и длительных механических испытаний – определение уровня механических свойств и длительной прочности.

Исследования уровня механических свойств проводили при комнатной температуре на двух образцах на растяжение и по одному образцу на длительную

прочность при температурах 650 и 1000°C соответственно. Размер образцов для испытаний на растяжение – по ГОСТ 1497–2014 (№7, тип 3); на длительную прочность – по ГОСТ 10145–85 на гладких образцах. Все испытываемые образцы доведены до разрушения и утилизированы.

Сравнительные свойства сплавов ВЖ159 и ВХ4Л

Свойства	Средние значения свойств для сплава	
	ВЖ159	ВХ4Л
Предел прочности при растяжении $\sigma_B^{20^\circ}$, МПа	900	800
Длительная прочность, МПа: $\sigma_{100}^{650^\circ}$ $\sigma_{100}^{1000^\circ}$	540	480
	27	20,5
Относительное удлинение при растяжении δ^{20° , %	13	5,5

Полученные значения механических свойств и длительной прочности для образцов из сплава ВЖ159 удовлетворяют комплексу технических требований к опытным отливкам диффузора из жаропрочного никелевого сплава ВЖ159 ($\sigma_B^{20^\circ} \geq 800$ МПа, $\delta^{20^\circ} \geq 10\%$, $\sigma_{100}^{650^\circ} \geq 540$ МПа, $\sigma_{100}^{1000^\circ} \geq 25$ МПа). Сравнительные характеристики свойств сплавов ВЖ159 и ВХ4Л показали, что сплав ВЖ159 превосходит сплав ВХ4Л по кратковременной прочности на 12,5%, по длительной прочности при 650°C – на 12,5%, по длительной прочности при 1000°C – на 32%. По относительному удлинению при растяжении он в 2,4 раза превосходит сплав ВХ4Л (см. таблицу).

По расчетам на долговечность по Мэнсону ($\sigma N^m = \text{const}$) и по параметру Ларсена–Миллера – $LMP(\sigma) = T(20 + \log t_p)$ (результаты испытаний на длительную прочность сплава ВЖ159) можно ожидать, что при переходе к изготовлению диффузора из сплава ВЖ159 увеличение ресурса по сравнению с диффузором, изготавливаемым в настоящее время из сплава ВХ4Л, составит не менее чем на 10%.

Заключения

1. По разработанным во ФГУП «ВИАМ» технологическим рекомендациям, в условиях машиностроительного предприятия АО «ММП им. В.В. Чернышева» проведена отработка технологии изготовления отливок фасонной детали типа «диффузор» из жаропрочного сплава ВЖ159, в том числе:

- разработана оптимальная конструкция ЛПС для получения отливок фасонной детали, с использованием которой изготовлены модельные блоки и керамические формы для литья отливок фасонной детали типа «диффузор» из жаропрочного сплава ВЖ159 в количестве трех штук;

- отработаны технологические параметры литья отливок фасонной детали на промышленной установке ВИПЭ-3 и изготовлены по отработанным технологическим режимам отливки детали типа «диффузор» в количестве трех штук;

- проведена термообработка отливок по режимам, указанным в технологических рекомендациях ФГУП «ВИАМ»;

- проведен контроль качества полученных отливок фасонной детали типа «диффузор» в количестве трех штук визуальным и рентгенографическим методом согласно разработанным техническим требованиям, результаты которого показали, что отливки плотные, на них отсутствуют неслитины и плены, трещины, корольки,

сквозные рыхлоты и раковины, а также выявлены допустимые и устраняемые, согласно техническим требованиям, дефекты;

– устранение, согласно техническим требованиям, выявленных дефектов с помощью слесарной обработки и аргоно-дуговой сварки с промежуточным контролем радиографическим методом.

2. Проведены испытания образцов для подтверждения уровня свойств, заданного техническими требованиями на отливки типа «диффузор». Результаты испытаний показали, что полученные значения механических свойств и длительной прочности образцов из сплава ВЖ159 ($\sigma_B^{20^\circ}=900$ МПа, $\delta^{20^\circ}=13\%$, $\sigma_{100}^{650^\circ}=540$ МПа, $\sigma_{100}^{1000^\circ}=27$ МПа) удовлетворяют техническим требованиям к опытным отливкам типа «диффузор» из жаропрочного никелевого сплава ВЖ159.

3. По результатам проведенной работы определено, что разработанный во ФГУП «ВИАМ» и отработанный в производственных условиях машиностроительного предприятия технологический процесс получения деталей ГТД типа «диффузор» из сплава ВЖ159 обеспечил получение годных отливок. Уровень механических свойств и длительной прочности при температуре, приближенной к условиям эксплуатации, показывает возможность использования сплава ВЖ159 в качестве перспективного конструкционного материала для деталей статора авиационного двигателя, работающих при температурах до 900°C включительно. Отработанный технологический процесс литья фасонных деталей из сплава ВЖ159 позволяет рекомендовать его к серийному производству для изготовления фасонных отливок деталей авиационных двигателей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сорокин Л.И. Свариваемость жаропрочных сплавов, применяемых в авиационных газотурбинных двигателях // Сварочное производство. 1997. №4. С. 4–11.
2. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокожаропрочные деформируемые никелевые сплавы для перспективных газотурбинных двигателей и газотурбинных установок // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение, 2011. №SP2. С. 98–103.
3. Моисеев С.А., Латышев В.Б. Жаропрочные свариваемые сплавы для узлов статора современных и перспективных авиационных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2003. №1. С. 152–157.
4. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. №3. С. 47–54.
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. Евгенов А.Г., Рогалев А.М., Неруш С.В., Мазалов И.С. Исследование свойств сплава ЭП648, полученного методом селективного лазерного сплавления металлических порошков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №2. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-2-2.
8. Евгенов А.Г., Горбовец М.А., Прагер С.М. Структура и механические свойства жаропрочных сплавов ВЖ159 и ЭП648, полученных методом селективного лазерного сплавления // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1 (43). С. 8–15. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-8-15.

9. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Оспенникова О.Г., Семенов Б.И., Семенов А.Б., Королев В.А. Металлопорошковые композиции жаропрочного сплава ЭП648 производства ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ в технологиях селективного лазерного сплавления, лазерной газопорошковой наплавки и высокоточного литья полимеров, наполненных металлическими порошками // Известия высших учебных заведений. Сер: Машиностроение. 2016. №9 (678). С. 62–80.
10. Мазалов И.С., Евгенов А.Г., Прагер С.М. Перспективы применения жаропрочного структурно-стабильного сплава ВЖ159 для аддитивного производства высокотемпературных деталей ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1 (43). С. 3–7. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-3-7.
11. Евгенов А.Г., Рогалев А.М., Карачевцев Ф.Н., Мазалов И.С. Влияние горячего изостатического прессования и термической обработки на свойства сплава ЭП648, синтезированного методом селективного лазерного сплавления // Технология машиностроения. 2015. №9. С. 11–16.
12. Ломберг Б.С., Моисеев С.А. Жаропрочные и деформируемые сплавы для современных и перспективных ГТД // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №6. С. 2–5.
13. Ломберг Б.С., Капитаненко Д.В., Мазалов И.С., Бубнов М.В. Технологические параметры получения деталей холодной штамповкой из листовых заготовок жаропрочных сплавов ВЖ159, ВЖ171 и высокопрочного сплава ВЖ172 // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2015. №8. С. 14–19.
14. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
15. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л. Современные литые никелевые жаропрочные сплавы // Тр. Междунар. науч.-технич. конф. «Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение». М.: ВИАМ, 2006. С. 39–55.

УДК 678.741:536.485

Е.Н. Каблов¹, С.Н. Семенова¹, Р.Р. Сулейманов¹, А.М. Чайкун¹**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА
В СОСТАВЕ МОРОЗОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36

Исследован этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ-40) как основной компонент в составе морозостойкой резины. Разработаны оптимальная вулканизирующая система и способы улучшения морозостойких показателей резины добавлением парафинового пластификатора и комбинацией СКЭПТ с полибутадиеном (СКД-Н) и силиконовым каучуком (СКТФВ-803). Показаны преимущества полученных вулканизатов по сравнению с морозостойкой резиной марки ИРП-1375, содержащей этиленпропиленовый каучук. Предложены пути дальнейшего улучшения морозостойких показателей резин на основе этиленпропилендиеновых каучуков.

Ключевые слова: каучуки, этиленпропилендиеновый каучук, морозостойкость, межфазный агент, вулканизация.

E.N. Kablov¹, S.N. Semenova¹, R.R. Suleymanov¹, A.M. Chaykun¹**PROSPECTS FOR THE USE
OF ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER
AS PART OF COLD RESISTANT RUBBER**

The ethylene-propylene-diene rubber (SKEPT-40) was investigated as the main component in the cold-resistant rubber. The optimal vulcanizing system and the ways to improve the cold-resistant indicators by adding the paraffin plasticizer and by combination with polybutadiene (SKD-N) and silicone rubber (SKTFV-803) are developed. The advantages of the investigated rubbers in comparison with the cold-resistant sealing rubber IRP-1375 containing ethylene-propylene rubber are shown. The ways to further improve the cold-resistant performance of rubbers based on ethylene-propylene-diene rubbers are proposed.

Keywords: rubber, ethylene-propylene-diene rubber, cold resistance, compatibilizer, vulcanization.

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

Важным направлением работы ФГУП «ВИАМ» является улучшение эксплуатационных характеристик полимерных композиций [1–5], в том числе создание новых морозостойких материалов, работоспособных в условиях холодного, арктического климата, стойких к старению, воздействию озона и различных погодных факторов [6–9].

В данной работе рассмотрен этиленпропилендиеновый каучук как основной компонент в составе морозостойкой резины.

Этиленпропилендиеновые каучуки (EPDM – в международной номенклатуре) присутствуют на рынке с 1963 г. В состав полимера входят этиленовые и пропиленовые звенья и небольшое количество несопряженного диена. В качестве последнего используют, как правило, 2-этилиден-5-норборнен или дициклопентадиен. Содержание

компонентов составляет приблизительно 40–75% (по массе) этилена, 20–60% (по массе) пропилена и 0–12% (по массе) диена.

Каучук EPDM является аморфным и неполярным. В химической структуре полимера основная цепь не содержит двойных связей, этим объясняется хорошая совместимость с бутилкаучуком. В то же время наличие двойной связи в макромолекуле EPDM обеспечивает некоторую совместимость этого полиолефина с близкими по полярности и параметрам растворимости диеновыми каучуками. Сочетания различных каучуков представляют как научный, так и практический интерес. Смешиваемость может достигаться за счет межмолекулярных сил, таких как ван-дер-ваальсовы силы или дипольные моменты, предотвращающих разделение полимерных фаз при переработке. Комбинации этиленпропилендиена с другими каучуками могут давать улучшение физико-механических, динамических, термических свойств готовых резин.

Характерными свойствами этиленпропилендиеновых каучуков являются: низкая газопроницаемость, превосходная стойкость к ультрафиолету и озону, хорошие механические свойства, морозостойкость, низкая стойкость к воздействию масел и топлива, низкая степень набухания в воде, отличная стойкость к действию кислот и оснований, отличные электрические свойства, низкая плотность, возможность вулканизации серой, перекисью и смолой, возможность наполнения большим количеством масла, термостойкость до 150°C, отличная стойкость к действию полярных растворителей [10].

Морозостойкость этиленпропилендиенового каучука определяется его температурой стеклования, при этом последняя зависит:

- от микроструктуры каучука – чем больше содержание этиленмономера в макромолекуле EPDM, тем ниже температура стеклования полимера;
- от содержания масла-пластификатора в каучуке – чем больше доля пластификатора, тем ниже температура стеклования.

В табл. 1 в качестве примера представлены несколько марок этиленпропилендиенового каучука производства ПАО «Уфаоргсинтез» и компании ARLANXEO с разным набором характеристик.

Таблица 1

Характеристики некоторых каучуков марок СКЭПТ и KELTAN

Производитель	Марка каучука	Содержание этилен-мономера, % (по массе)	Тип диенового мономера*	Содержание диенового мономера	Содержание масла в общем каучуке	Температура стеклования, °С
				% (по массе)		
ПАО «Уфаоргсинтез»	СКЭПТ-40	50–58	DCPD	5,8–7,2	–	-53
	KELTAN 5469C	58	ENB	4,5	100	-63
	KELTAN 5465Q	64	ENB	4	50	-60
	KELTAN 4577	66	ENB	5.1	75	-62

* DCPD – дициклопентадиен; ENB – 2-этилиден-5-норборнен.

Видно, что температура стеклования современных этиленпропилендиеновых каучуков может достигать -63°C.

Другими известными производителями EPDM на мировом рынке являются компании Versalis, Exxon Mobil, Kumho Polychem, Dow, Sumitomo Chemical. Таким образом, рассматриваемый каучук является доступным, недорогим эластомером с комплексом ценных свойств.

Этиленпропилендиеновый каучук относится к каучукам специального назначения, находит применение во всех областях промышленности и главным образом используется в уплотнительных материалах.

Цель данной работы – исследование перспектив применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины. Сравнение технических характеристик проводили со свойствами морозостойкой уплотнительной резины ИРП-1375 разработки ООО «НИИЭМИ», содержащей этиленпропиленовый каучук.

Материалы и методы

В работе применяли следующие материалы.

Этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-40 производства ПАО «Уфаоргсинтез», состав эластомера: 42–50% (по массе) пропиленовых звеньев, 5,8–7,2% (по массе) дициклопентадиеновых звеньев.

Каучук цис-бутадиновый марки СКД-Н группы I производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», состав эластомера: содержание цис-звеньев – не менее 96%.

Метилфенилсилоксановый каучук СКТФВ-803, производитель – ФГУП «НИИСК». Высокомолекулярный силиконовый каучук ($M=430\text{--}680$ тыс. ед.), состав полимера: молярная доля метилвинилсилоксановых звеньев 0,25–0,35%.

Усиливающие наполнители: технический углерод П-324 (N330 – в международной номенклатуре) и аэросил А-300.

Для приготовления резиновых смесей использовали лабораторные вальцы СМ350 150/150. Образцы резины готовили на гидравлическом вулканизационном прессе Pan Stone 50Р.

Исследования характеристик полученных вулканизатов проводили согласно методам, представленным в табл. 2.

Таблица 2

Оборудование и методы для измерения вулканизатов

Характеристика	Метод	Оборудование
Кинетика вулканизации	ГОСТ 12535–84	Реометр MDR3000 фирмы MonTech
Вязкость по Муни	ГОСТ Р 54552–2011	Вискозиметр MV3000 фирмы MonTech
Условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве	ГОСТ 270–75	Разрывная машина Zwick/Roell
Твердость по Шору А	ГОСТ 263–75	Твердомер по Шору ТИР
Температура хрупкости	ГОСТ 7912–74	Прибор 2046 ПХ-1
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия	ГОСТ 13808–79	Прибор ИМ 5039
Относительная остаточная деформация сжатия (ОДС) после выдержки при повышенных температурах	ГОСТ 9.029–74	Сушильный шкаф SNOL 67/350, струбцина, толщиномер ТН-10-60
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения	ГОСТ 9.024–74	Разрывная машина Zwick/Roell
Структура резины	Дисперсионный анализ	DisperTester 3000 фирмы MonTech

Результаты и обсуждение

В качестве компонентов вулканизирующей системы для резиновой смеси на основе СКЭПТ-40 исследованы органический пероксид, смесь органического пероксида с серой, а также сульфенамидный и тиурамный ускорители.

Наибольшая прочность вулканизата достигалась при использовании смеси пероксида и серы в присутствии сульфенамидного ускорителя. Это связано, вероятно, с комбинацией углерод-углеродных и полисульфидных связей в готовой резине. Как известно,

тиурамы способствуют образованию моно- и дисульфидных связей, в то время как сульфенамидный ускоритель обеспечивает образование преимущественно полисульфидных поперечных связей. Последние обладают наибольшей подвижностью и способностью перегруппировываться под воздействием нагрузки, обуславливая тем самым повышенные прочностные характеристики вулканизатов. Имеются данные, что в ряду «углерод-углеродные–моно-, ди-, полисульфидные связи» сопротивление разрыву образцов резины возрастает [11]. Следует также отметить, что сульфенамидный ускоритель имеет более высокую растворимость в этиленпропилендиеновом каучуке, чем тиурамный.

Для улучшения морозостойких характеристик резины опробован парафиновый пластификатор. Свойства вулканизатов без пластификатора и в его присутствии сравнивали со свойствами резины марки ИРП-1375. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства резины на основе каучука СКЭПТ-40 в сравнении с резиной ИРП-1375

Свойства	Значения свойств для		
	резины марки ИРП-1375	вулканизата на основе каучука СКЭПТ-40	
		без пластификатора	с пластификатором
Условная прочность при растяжении, МПа (не менее)	10,8	18	16,6
Относительное удлинение при разрыве, % (не менее)	160	345	400,5
Температура хрупкости, °С (не более)	-65	-64	<(-70)
Коэффициент морозостойкости (не менее)	0,2 (при -50°С)	0,2 (при -50°С)	0,2 (при -55°С)

Из представленных данных видно, что вулканизаты EPDM имеют повышенные (практически в 2 раза) физико-механические характеристики по сравнению со свойствами резины ИРП-1375.

Морозостойкость определяли при измерении температуры хрупкости и коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия. В отсутствие пластификатора морозостойкость оставалась на уровне свойств резины ИРП-1375. Добавление пластификатора снижало температуру хрупкости более чем на 5°С, также был улучшен коэффициент морозостойкости – нижний температурный предел снизился на 5°С.

Комбинация этиленпропилендиенового каучука с другими каучуками может давать улучшенные характеристики готовых резиновых изделий.

Известно, что из-за фундаментальных различий полиолефинов и диеновых каучуков их совмещение приводит к образованию гетерогенных смесей с неудовлетворительными свойствами [12]. Однако наличие двойных связей в каучуке EPDM позволяет сочетать его, например, с небольшим количеством полибутадиена – приблизительно до 10% (по массе) в общем каучуке.

Полибутадиены с повышенным содержанием 1,4-цис-групп имеют исключительно низкую температуру стеклования – приблизительно -109°С, отличаются превосходной эластичностью и сохраняют ее при низких температурах. Известно, что стереорегулярные полибутадиены кристаллизуются. Максимальная скорость кристаллизации достигается при температуре приблизительно -60°С.

В данной работе опробован полибутадиен марки СКД-Н производства ПАО «Нижнекамскнефтехим». В табл. 4 представлены некоторые характеристики вулканизатов на основе каучука СКЭПТ-40 и смеси каучуков СКЭПТ-40+СКД-Н в соотношении 95:5% (по массе) на общий каучук соответственно.

Таблица 4

**Свойства вулканизата смеси каучуков СКЭПТ-40+СКД-Н
в соотношении 95:5% (по массе) в общем каучуке**

Свойства	Значения свойств для	
	вулканизата каучука СКЭПТ-40	вулканизата смеси каучуков СКЭПТ-40+СКД-Н
Остаточная деформация сжатия при деформировании на воздухе при 100°C в течение 24 ч при деформации 20%, % (не более)	34	22
Температура хрупкости, °C (не более)	-64	-70
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения при 100°C в течение 72 ч, % (не более)	5,8	7
Коэффициент морозостойкости при температуре -50°C (не менее)	0,2	0,2

Из данных табл. 4 видно, что добавление полибутадиена марки СКД-Н улучшает остаточную деформацию сжатия готовой резины. Температура хрупкости вулканизата снизилась на 6°C. Несколько ухудшился показатель старения, что характерно для диеновых каучуков. Их стойкость к озону и старению меньше, чем у этиленпропилендиеновых каучуков. Коэффициент морозостойкости не изменился.

Известно, что эластические свойства резины при низких температурах связаны с порогом кристаллизации или стеклования каучуков, входящих в ее состав. Согласно уравнению Фокса [13]

$$1/T_g = \sum w_i/T_{g,i},$$

где T_g – температура стеклования резиновой смеси; $T_{g,i}$ – температура стеклования смешиваемых каучуков в составе смеси; w_i – массовые доли каучуков, составляющих смесь,

предполагаемая температура стеклования исследованной смеси каучуков СКЭПТ-40+СКД-Н составляла приблизительно -55°C (для каучука СКЭПТ-40 температура стеклования -53°C).

Для получения морозостойкой резины представляет интерес комбинация каучука EPDM с силоксановыми каучуками [14]. Силоксановые каучуки отличаются широким диапазоном рабочих температур, превосходными показателями остаточной деформации сжатия, стойкостью к озону и старению, недостатком являются пониженные механические свойства.

Из-за разной химической природы этиленпропилендиеновые и силоксановые каучуки плохо совместимы в смеси, поэтому в данной работе большое внимание уделялось способу смешения указанных каучуков.

Использовали метилфенилсилоксановый каучук СКТФВ-803 производства ФГУП «НИИСК». Известно, что морозостойкость большинства силоксановых каучуков определяется в основном процессом кристаллизации, при этом максимальная скорость кристаллизации каучука СКТФВ-803 достигается при температуре приблизительно -80°C [15].

Содержание каучука СКТФВ-803 в общем каучуке изменяли с 0 до 30% (по массе).

В качестве усиливающего наполнителя использовали комбинацию технического углерода П-324 и аэросила А-300.

Качество смешения оценивали, изучая структуру образцов вулканизата при 100-кратном увеличении на приборе DisperTester 3000. На рис. 1 приведены изображения агломератов для разного содержания метилфенилсилоксанового каучука в резиновой смеси с указанием уровня по шкале диспертестера: 1 – плохое смешение, 10 – отличное смешение.

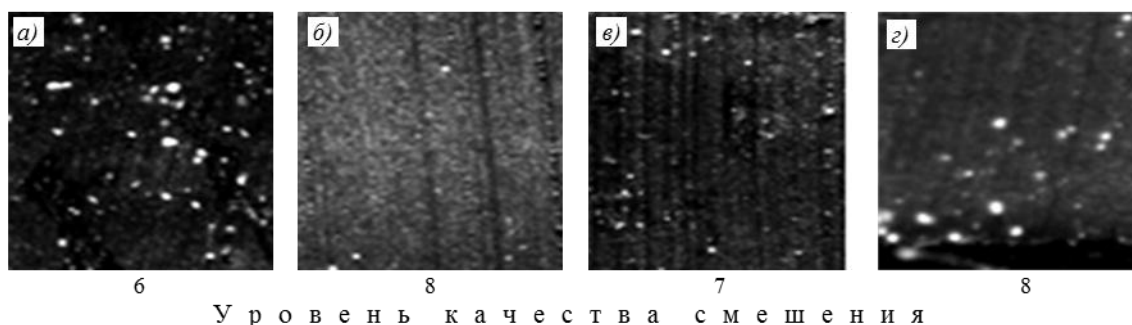


Рис. 1. Оценка диспергирования наполнителя в образцах вулканизатов по шкале DisperTester 3000 при содержании каучука СКТФВ-803 в общем каучуке, % (по массе): 0 (а), 12 (б), 19 (в) и 30 (г)

Видно, что диспергирование наполнителя удовлетворительное – на уровне 6–8 по шкале диспертестера, причем введение метилфенилсилоксанового каучука не повлияло на качество смешения. Размеры агломератов не превышали диаметра 58 мкм. Количество агломератов каждой фракции изменялось для разных образцов. Так, агломераты диаметром 3 мкм присутствовали в количествах от 400 до 1100, однако корреляции с содержанием каучука СКТФВ-803 в смеси не наблюдалось. Следует отметить, что заметное влияние на результат измерения оказывало качество приготовления резиновой смеси на вальцах.

Для смеси каучуков СКЭПТ-40+СКТФВ-308 (в соотношении 88:12% (по массе) в общем каучуке соответственно) проведено исследование свойств готовой резины. Сравнительный анализ свойств смеси каучуков с характеристиками резины ИРП-1375 представлен на рис. 2.

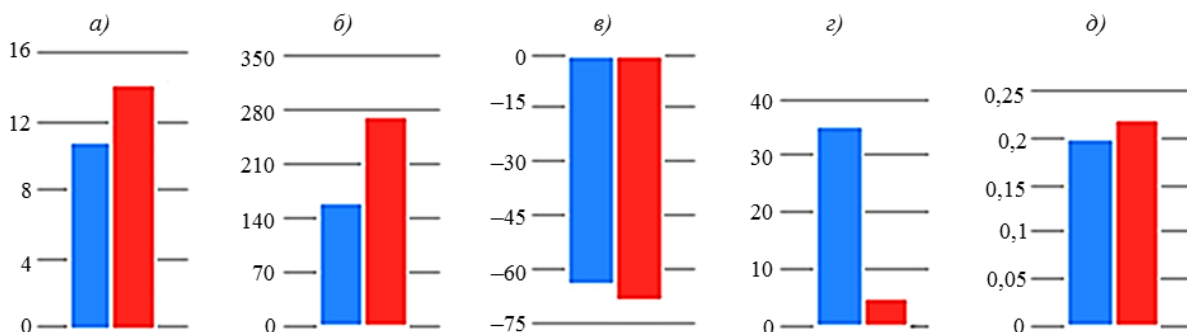


Рис. 2. Сравнительный анализ свойств вулканизата смеси каучуков СКЭПТ-40+СКТФВ-803 (■) и резины ИРП-1375 (■):

а – условная прочность при растяжении, МПа (не менее); б – относительное удлинение при разрыве, % (не менее); в – температура хрупкости, °C (не более); г – уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения при 100°C в течение 72 ч, % (не более); д – коэффициент морозостойкости (не менее)

Таким образом, можно заключить, что упруго-прочностные свойства улучшены на 40–50%, температура хрупкости снизилась на 4°C, при этом наблюдался небольшой положительный сдвиг у показателя коэффициента морозостойкости. Уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения снизилось в 7 раз. В целом, с учетом природы входящих в состав каучуков, можно ожидать большую стойкость исследуемой резины к озону и старению, чем у резины ИРП-1375.

Для дальнейшего улучшения показателей морозостойкости представляется перспективной работа над совместимостью каучуков СКЭПТ-40 и СКТФВ-308: оптимизация наполнителей с учетом химии поверхности их частиц, применение межфазных агентов.

Заключения

Наличие двойных связей в структуре этиленпропилендиенового каучука позволяет использовать комбинированный вулканизирующий агент (смесь органического пероксида и серы) и тем самым улучшать упруго-прочностные характеристики вулканизата практически в 2 раза по сравнению со свойствами морозостойкой резины марки ИРП-1375, содержащей этиленпропиленовый каучук.

Использование этиленпропилендиенового каучука с пониженной температурой стеклования (до -63°C – производство компании ARLANXEO) и/или добавление пластификатора в состав резиновой смеси улучшает морозостойкость резины на $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$ по сравнению с морозостойкостью резины ИРП-1375.

Комбинация этиленпропилендиенового каучука с полибутадиеном или с силоксановым каучуком позволяет улучшить морозостойкие свойства готовой резины (снижение температуры хрупкости на 5°C и более), при этом морозостойкие показатели – в особенности коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению – зависят от массовой доли каучуков, составляющих смесь, и их совместимости.

Сочетание этиленпропилендиенового каучука с другими каучуками позволяет повысить не только морозостойкие свойства готовой резины, но и ее деформационные и термостойкие характеристики, поэтому дальнейшие исследования в этом направлении представляют практический интерес.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технология. 2016. №2 (14) С. 16–21.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
5. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
6. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохранения свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
7. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 25–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.

8. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 309–314.
9. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2019).
10. Man der Aar N. Introduction Lanxess [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vizl.eu/cms/uploads/files/d9570e623d578b72267b0f6d29810d6f.pdf> (дата обращения: 08.04.2019).
11. Моносульфидные связи // *Справочник химика 21. Химия и химическая технология* [Электронный ресурс]. URL: <https://chem21.info/info/749977/> (дата обращения: 02.08.2019).
12. Abou-Helal M.O., El-Sabbagh S.H. A Study on the Compatibility of NR-EPDM Blends Using Electrical and Mechanical Techniques // *Journal of Elastomer and Plastics*. 2005. Vol. 37 (10). P. 319–346.
13. Jalbert R.L. *Modern Plastics Encyclopedia*. New-York: McGraw-Hill, 1984. 841 p.
14. Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Совместное использование этиленпропилендиенового и метилфенилсилоксанового каучука в рецептуре морозостойкой и озоностойкой резины // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №9 (81). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-64-72.
15. *Большой справочник резинщика в 2 ч.* М.: Техинформ, 2012. 1385 с.

УДК 629.517:699.844

Е.М. Шульдешов¹**ЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АВИАЦИОННЫХ
ТЕПЛОЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-37-45

Статья посвящена анализу путей решения проблемы снижения негативного шумового и температурного воздействия на человека в кабинах экипажа и салонах летательных аппаратов. Проанализированы теплозвукоизоляционные материалы различных типов. Особое внимание уделено анализу звукоизоляционных характеристик материалов и вариантов их повышения. Показано, что ячеистые материалы по звукоизоляционным свойствам превосходят аналоги волокнистого типа. Рассмотрены варианты повышения звукоизоляции волокнистых материалов за счет изменения их структуры, а также добавления слоев с большей плотностью и меньшей пористостью.

Ключевые слова: звукоизоляция, теплозвукоизоляционный материал, волокнистый материал, ячеистый материал, эксплуатационные свойства, клеевое соединение.

Е.М. Shuldeshov¹**SOUND-PROOF PROPERTIES OF AVIATION
HEATSOUND-PROOF MATERIALS**

Article is devoted to questions of decrease in negative noise and temperature impact on the person in crew cockpits and salons of flight vehicles. Properties of heatsound-proof materials are provided. The special attention is given to questions of increase of sound-proof properties of materials and options of their increase. It is shown that cellular materials on sound-proof properties exceed analogs of fibrous type. Options of increase of sound insulation of fibrous materials at the expense of change of structure of material, and also addition of layers with bigger density and smaller porosity are considered.

Keywords: sound insulation, heatsound-proof material, fibrous material, cellular material, operational properties, glued joint.

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 мире для достижения высокой конкурентоспособности в секторе гражданской авиации необходимо постоянное улучшение эксплуатационных характеристик воздушных судов. В большинстве случаев этот процесс неразрывно связан с разработкой новых материалов [1, 2]. Например, для повышения комфорта пассажиров и достижения необходимых рабочих условий членов экипажа обязательным является выполнение действующих норм по температуре и уровню шума, что достигается снижением воздействия аэродинамического шума, шума двигательных установок и перепада температур в конструкции летательных аппаратов. Уровень шума в салоне воздушных судов регламентируется местными законодательными актами [3]. В Российской Федерации он не может превышать 80 дБ в салоне первого класса и 85 дБ в салоне

туристического или экономкласса. Для обеспечения заявленных показателей традиционно применяют тепловозвукоизоляционные (ТЗИ) материалы, что диктует необходимость улучшения их характеристик [4–6] и совершенствования методов оценки свойств [7].

К ТЗИ-материалам предъявляются комплексные требования, в связи с чем они должны сочетать следующие характеристики [8]:

- сверхнизкую плотность, что необходимо для сохранения требуемых весовых характеристик летательного аппарата (в отличие от других отраслей в авиации, как правило, применяются материалы, объемная плотность которых находится в диапазоне 7–15 кг/м³);

- низкую теплопроводность, которая позволяет обеспечить требуемый градиент температур при меньшей толщине материала [9];

- соответствие авиационным правилам по пожарной безопасности, что необходимо, так как основные узлы, в которых применяются ТЗИ-материалы, как правило, расположены во внутреннем контуре летательных аппаратов, к которым предъявляются повышенные требования;

- пониженную сорбционную влажность – впитывание паров влаги из воздуха приводит не только к увеличению плотности, но и к повышению теплопроводности [10];

- высокие звукоизоляционные свойства, которые позволяют достигнуть требуемого уровня шума в салоне и кабине летательных аппаратов.

Сочетание вышеуказанных свойств в одном материале носит противоречивый характер, в связи с чем при разработке новых рецептов далеко не во всех случаях удастся получить требуемые значения описанных характеристик. Проведенный анализ показал, что при проектировании новых летательных аппаратов недостаточное внимание уделяется вопросам звукоизоляции, поэтому представляет интерес проанализировать текущий уровень характеристик современных ТЗИ-материалов и возможные варианты их улучшения. Основной задачей данной работы является изучение звукоизоляционных характеристик материалов различных типов без учета возможных вариантов конструктивного исполнения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.3. «Материалы и покрытия для защиты от ЭМИ, ударных, вибрационных, акустических и электрических воздействий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Материалы и методы

Метод определения звукоизолирующих свойств

При падении акустической волны на фронтальную грань материала часть энергии отражается, часть проходит вглубь материала. В общем случае количество отраженной энергии для пористых материалов зависит от структуры поверхности материала и повышается при уменьшении открытых пор. В материале волна частично поглощается, частично отражается, а частично проходит за материал. Звукоизоляционную способность материала оценивают по соотношению прошедшей за образец энергии к энергии, падающей на образец. Таким образом, для получения высоких значений звукоизоляции необходимо получить либо большое отражение энергии, либо значительное поглощение внутри материала.

Для материалов любого типа, как правило, увеличение плотности материала и/или его толщины приводит к увеличению звукоизоляционной способности. В случае необходимости получения материалов с заданными плотностью и толщиной важнейшее значение имеет структура материала, что будет показано в данной статье.

Исследование звукоизоляционных свойств ТЗИ-материалов проводили на измерительном комплексе путем определения коэффициента потерь при прохождении через образец (обратная величина коэффициента прохождения) четырехмикрофонным методом с использованием передаточной функции. Измеряемая величина является количественной характеристикой звукоизоляционных свойств образца. Исследования проводили в импедансной трубе (ИТ), схема которой представлена на рис. 1.

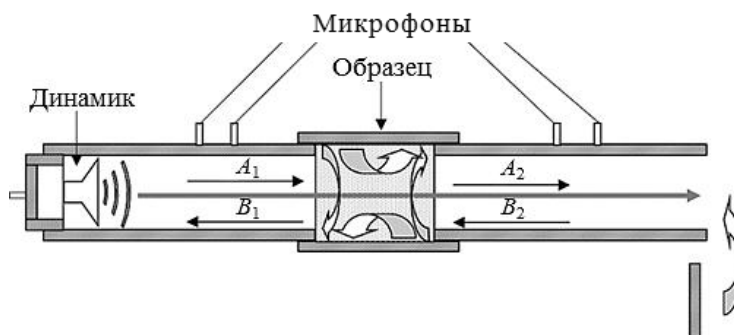


Рис. 1. Принципиальная схема импедансной трубы

Для измерения характеристик в диапазоне от 50 до 1600 Гц применяются трубы диаметром 100 мм, для диапазона частот от 500 до 6400 Гц – диаметром 29 мм.

Сущность метода заключается в излучении динамиком сигнала, равномерно распределенного по мощности в широком спектре частот (так называемый белый шум). Для каждой частоты спектра в ИТ устанавливается система падающих и отраженных волн и распределение амплитуд звукового давления с периодическими минимумами и максимумами, чередующимися через четверть длины волны. При этом комплексная амплитуда давления в каждом сечении тракта ИТ для каждой частоты спектра является суперпозицией комплексных амплитуд давления падающей и отраженных волн.

Определение акустических параметров образца и материала при прохождении звука основано на измерении сигналов, уровень которых пропорционален давлению в микрофонах; частотном анализе этих сигналов и вычислении для каждой частоты спектра отношения амплитуд падающей звуковой волны на передней стенке образца и звуковой волны, прошедшей через образец, на его задней поверхности.

Система является акустическим четырехполюсником (аналогично используемым в электротехнике). Ее можно описать матрицей перехода:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix},$$

где a, b, c, d – коэффициенты перехода от передней стороны образца к задней; A_1 и B_1 – спектры соответственно падающей и отраженной волн на передней границе образца; A_2 и B_2 – спектры волны, прошедшей через образец, и волны, отраженной от стенки поршня или поглотителя, соответственно, на задней границе образца.

Отсюда следует:

$$\begin{aligned} A_1 &= aA_2 + bB_2 \\ B_1 &= cA_2 + dB_2. \end{aligned}$$

В полученной системе уравнений строго определенный физический смысл имеет только коэффициент a , который определяет потери звуковой волны при прохождении

через образец (TL – от английского Transmission Loss). При описании ТЗИ-материалов численное значение коэффициента a может быть выражено в дБ по следующей формуле:

$$TL=20\lg|a|.$$

Исследуемые материалы

В описанном эксперименте изучали звукоизоляционные свойства одно- и двухслойных материалов, а не конструкций на их основе. Для каждого типа материала измерения проводили на трех образцах при уровне шума до 120 дБ. По полученным результатам определяли усредненные значения показателей. В качестве объектов исследований выбраны серийные материалы марок АТМ-1, ВТИ-25, ВТИ-25У и ВПП-1. Представленные значения характеристики материала марки Microlite получены на основании данных официального сайта компании-производителя.

Известно, что в качестве ТЗИ-материалов в авиационной промышленности применяют два типа пористых материалов – волокнистые и ячеистые. При этом следует отметить, что комплекс прочностных и эксплуатационных свойств в значительной степени зависит от их структуры [11]. Поэтому целесообразно рассмотреть особенности ТЗИ-материалов различных типов и на этом основании оценить основной марочный ассортимент таких материалов.

Волокнистые материалы представляют собой структурную композицию, состоящую из твердых включений (волокон) и пор – промежутков между волокнами, заполненных воздухом. К пористоволокнистым материалам относятся маты и плиты из минерального и стеклянного волокна различной плотности [12]. Волокнистые материалы получили широкое распространение в таких отраслях, как автомобиле-, судо- и авиастроение, строительство и т. д. Рассмотрим данный класс материалов в соответствии с вышеприведенными критериями. Преимуществами волокнистых материалов являются сверхнизкая плотность, низкая теплопроводность, соответствие требованиям авиационных правил по пожаробезопасности, низкая стоимость. Недостатками – высокие показатели сорбционной влажности, низкие звукоизоляционные и эксплуатационные свойства (в процессе эксплуатации, как правило, происходит выделение пыли, а также наблюдается «осыпание» материала в случае его вертикального расположения, что приводит к уменьшению количества волокон в верхней части конструкции и, как следствие, к изменению свойств). Наиболее распространенным волокнистым ТЗИ-материалом отечественного производства в авиационной отрасли является материал АТМ-1, представляющий собой мат из рыхлого слоя супертонких штапельных волокон, связанных фенолформальдегидной смолой. Материал зарубежного производства – Microlite AA blanket фирмы Johns Manville на основе боросиликатного стекловолокна [13].

Ячеистые теплозвукоизоляционные материалы представляют собой пористые структуры с эластичным каркасом, изготавливаемым из полиимидных, меламиноформальдегидных, полистирольных, полиуретановых и других видов полимеров [14, 15]. Данные материалы применяются в строительстве, автомобиле- и авиастроении, однако в меньших объемах, чем волокнистые. Для авиационной промышленности к достоинствам данного подкласса относятся сверхнизкая плотность, низкие показатели теплопроводности, повышенные звукоизоляционные свойства и меньшая сорбционная влажность относительно волокнистых материалов, а также способность сохранять свои свойства в конструкции в течение всего срока эксплуатации. К недостаткам можно отнести небольшое количество полимеров, изделия из которых позволяют соответствовать требованиям авиационных правил по пожаробезопасности, а также высокую стоимость. Ячеистые ТЗИ-материалы получили распространение в авиационной промышленности не так

давно, однако ввиду того, что по ряду параметров они превосходят аналоги волокнистого типа, в настоящее время за рубежом происходит постепенное увеличение объемов их применения. Например, материал марки Solimide AC-550 фирмы Boyd Corporation представляет собой пенопласт, изготовленный из полиимида, и одобрен такими производителями, как Boeing, Bombardier, Douglas, Lockheed Martin. В России аналогом этого материала является материал марки ВПП-1 разработки ФГУП «ВИАМ».

В таблице представлены характеристики основных представителей ТЗИ-материалов волокнистого и ячеистого типов.

Сравнительные свойства теплозвукоизоляционных (ТЗИ) материалов

Свойства	Значения свойств для ТЗИ-материалов типа			
	ячеистых		волокнистых	
	Solimide AC-550	ВПП-1	АТМ-1	Microlite AA
Плотность, кг/м ³	7,1	7–10	8–10	9,6
Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °С:				
20	0,046	0,043	–	0,036
100	–	0,050	0,069	–
150	0,072	0,051	–	0,061
Максимальная рабочая температура, °С	200	250	150	232
Сорбционная влажность (30 сут при φ=98%), %	–	12,3	29	–
Группа горючести	Трудногорючий			

Из данных таблицы видно, что материалы близки по показателям плотности, теплопроводности, горючести и рабочим температурам. Однако материал марки АТМ-1 при экспонировании в течение 30 сут при уровне влажности φ=98% впитывает почти в 2,5 раза больше влаги в сравнении с материалом ВПП-1, что, как отмечено ранее, приводит к увеличению плотности и теплопроводности.

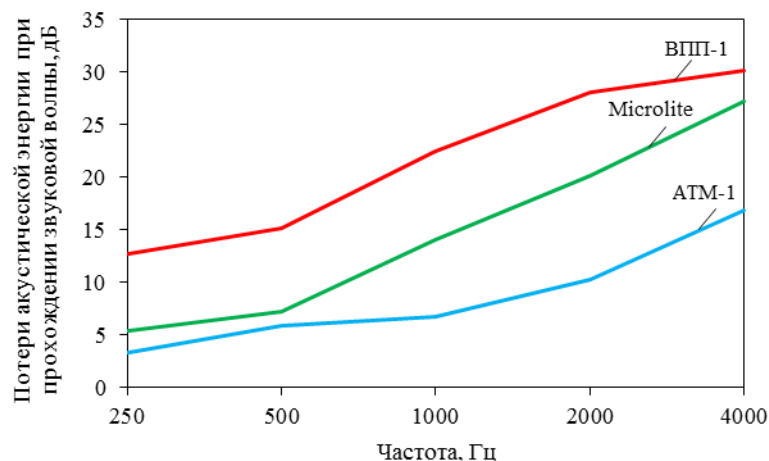


Рис. 2. Звукоизоляционные свойства волокнистых и ячеистого ТЗИ-материалов

На рис. 2 представлены звукоизоляционные свойства материалов марок АТМ-1, ВПП-1 и Microlite AA. Видно, что по звукоизоляционным свойствам волокнистые материалы (АТМ-1 и Microlite AA) уступают ячеистому (ВПП-1) во всем исследуемом диапазоне частот. Подобный эффект можно объяснить большим количеством закрытых

пор и меньшей сквозной пористостью материала ВПП-1, что повышает отражение акустической энергии. При этом следует отметить, что звукоизоляция волокнистых материалов также может значительно отличаться. Так, материал Microlite превосходит материал АТМ-1 особенно в области средних и высоких частот, при частоте 4000 Гц максимально приближаясь к материалу ВПП-1.

Результаты и обсуждение

Из представленных данных можно сделать вывод, что при разработке рецептур волокнистых ТЗИ-материалов возможно повышение их звукоизоляционных свойств путем направленного изменения структуры. Это может быть актуально в тех случаях, когда необходимы высокие звукоизоляционные характеристики ТЗИ-материалов, а применение многослойных конструкций или пенопластов невозможно – например, при ограничении весовых и объемных характеристик или необходимости достижения высокой рабочей температуры соответственно.

Другим вариантом повышения звукоизоляционных свойств является применение ТЗИ-материала слоистого типа, включающего слой с большей, по сравнению с исходным материалом, плотностью и меньшей пористостью. При этом его толщину можно выбрать исходя из соображений сохранения на приемлемом уровне общей плотности ТЗИ-материала. В данном случае звукоизоляционные свойства возрастают вследствие повышения отражения от более плотного слоя и увеличения массы конструкции в целом.

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны материалы, отвечающие описанным требованиям – например, марок ВТИ-25 и ВТИ-25У.

Волокнистый пожаробезопасный ТЗИ-материал марки ВТИ-25 представляет собой двухслойный мат, первый слой которого состоит из формованного волокнистого материала на основе супертонкого кремнеземного волокна плотностью 50 кг/м^3 , склеенный поливинилацетатной эмульсией со вторым слоем на основе базальтового ультратонкого волокна плотностью 12 кг/м^3 . Материал ВТИ-25 обладает плотностью – порядка 26 кг/м^3 . Внешний вид материала ВТИ-25 показан на рис. 3.

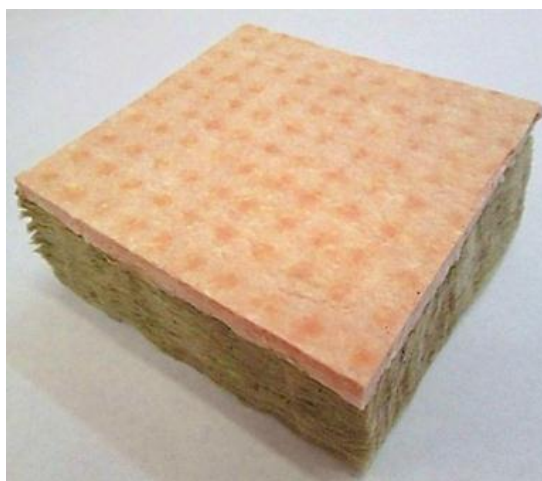


Рис. 3. Внешний вид материала марки ВТИ-25

Волокнистый поверхностно упрочненный пожаробезопасный ТЗИ-материал марки ВТИ-25У отличается от материала марки ВТИ-25 тем, что соединение слоев осуществлено за счет прошивания кремнеземной нитью без применения клея. Материал ВТИ-25У имеет плотность 23 кг/м^3 .

Звукоизоляционные свойства материалов ВТИ-25, ВТИ-25У и ВПП-1 представлены на рис. 4.

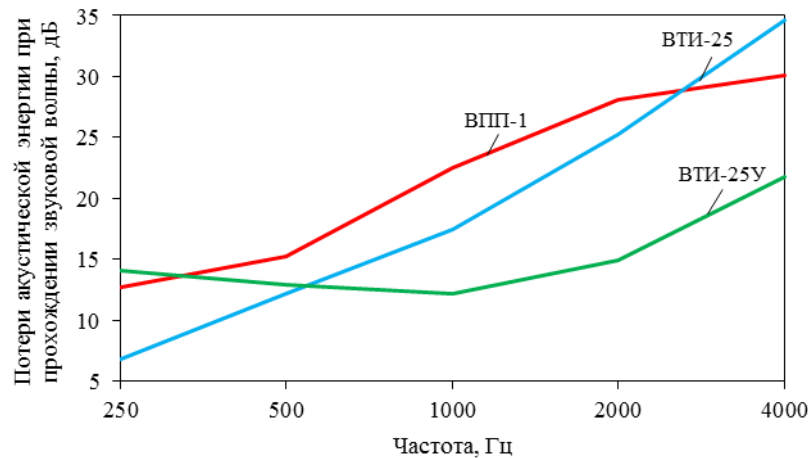


Рис. 4. Звукоизоляционные свойства ячеистого и слоистых волокнистых ТЗИ-материалов

Из данных рис. 4 следует, что материал марки ВТИ-25У в области низких частот превосходит ТЗИ-материалы ВПП-1 и ВТИ-25, при этом в области средних и высоких частот наблюдается обратная зависимость. Материал ВТИ-25 по своим звукоизоляционным характеристикам приближается к ячеистому материалу ВПП-1, хотя и уступает ему по свойствам в диапазоне частот от 250 до 2000 Гц.

С учетом того, что слоистые материалы ВТИ-25 и ВТИ-25У близки по составу, можно предположить, что снижение характеристики звукоизоляции материала ВТИ-25У в диапазоне частот от 500 до 4000 Гц связано с разрушением целостности фронтального слоя при прошивании — отмечено кружком на рис. 5. Известно, что отверстия в звукоизоляционных материалах (даже небольшого диаметра) приводят к значительному снижению способности материала к изоляции акустических волн. Поскольку при сборке материала прошивание будет происходить по всей площади изделия, то описанный эффект может оказывать значительное влияние на звукоизоляционные характеристики. Таким образом, с целью достижения высокого уровня звукоизоляционных характеристик при сборке материала предпочтительнее применение клеевого соединения слоев.

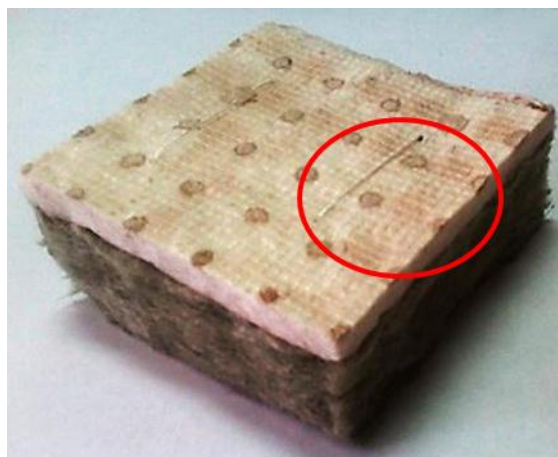


Рис. 5. Внешний вид материала марки ВТИ-25У

Высокие значения звукоизоляционных характеристик материала ВТИ-25, помимо слоя на основе супертонкого кремнеземного волокна, можно объяснить обеспечением непрерывного клеевого соединения. При этом следует отметить, что проведенные исследования на образцах с увеличенной в 2 раза толщиной слоя на основе базальтового ультратонкого волокна показали, что звукоизоляционные свойства практически не изменились. Это свидетельствует о том, что определяющий вклад в улучшение звукоизоляционных характеристик вносит слой на основе супертонкого кремнеземного волокна, обладающий большей плотностью и меньшей пористостью, а также клеевой слой.

Применение подобных слоистых структур целесообразно в случае необходимости сочетания высоких звукоизоляционных и звукопоглощающих свойств, так как отраженная от слоев клея и материала с меньшей пористостью акустическая энергия попадает в высокопористый материал, который эффективно переводит акустическую энергию в тепловую. Таким образом, в области перед материалом не происходит усиления уровня шума, что может быть необходимо в ряде узлов воздушного судна.

Заключения

По результатам анализа представленных данных можно сделать вывод, что ячеистые материалы, как правило, превосходят волокнистые по показателям звукоизоляции благодаря наличию в структуре большего количества закрытых пор и меньшей сквозной пористости.

Показано, что повышение звукоизоляционных свойств волокнистых материалов возможно либо за счет изменения структуры материала, либо путем повышения отражающих свойств при добавлении более плотных и менее пористых слоев.

Изменение структуры дает возможность получить относительно высокие звукоизоляционные характеристики при разработке рецептуры и технологии изготовления волокнистого материала. Добавление слоев с большей плотностью и меньшей пористостью позволяет в случае необходимости модифицировать имеющиеся серийные материалы. При реализации варианта с добавлением дополнительных слоев важное значение имеет способ их крепления. Применение сплошного по всей поверхности клеевого соединения более предпочтительно вследствие образования дополнительного слоя, который после полимеризации также будет вносить свой вклад в общую звукоизоляцию многослойного материала. Варианты, в которых соединение нарушает целостность более плотного слоя, менее предпочтительны, так как в этом случае происходит снижение звукоизоляционных свойств многослойного материала за счет появления отверстий в более плотном слое, которые позволяют акустической волне проходить через него. Способ и варианты модификаций ТЗИ-материалов зависят от вариантов и характеристик имеющихся конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сб. информационных материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. ГОСТ 20296–2014 «Самолеты и вертолеты гражданской авиации. Допустимые уровни шума в салонах и кабинах экипажа и методы измерения шума». М.: Стандартинформ, 2014. 10 с.

4. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Максимов В.Г., Бабашов В.Г. Звукотеплоизолирующий материал градиентной структуры ВТИ-22 // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 47–49.
5. Каблов Е.Н., Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Столянков Ю.В., Румянцева Т.В. Пенополиимиды // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 07.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-9-9.
6. Истомин А.В., Беспалов А.С., Бабашов В.Г. Придание повышенной огнестойкости тепло-звукоизоляционному материалу на основе смеси неорганических и растительных волокон // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №4 (53). С. 74–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-74-78.
7. Шульдешов Е.М., Лепешкин В.В., Платонов М.М., Романов А.М. Метод определения акустических характеристик звукопоглощающих материалов в расширенном до 15 кГц диапазоне частот // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №2 (41). С. 45–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-45-49.
8. Варрик Н.М. Термостойкие волокна и теплозвукоизоляционные огнезащитные материалы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №6. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-7-7.
9. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
10. Сударева Н.Г., Смылова Л.А. Отечественные теплоизоляционные материалы для судостроения // *Российский химический журнал*. 2009. Т. 53. №4. С. 54–61.
11. Румянцев Б.М., Жуков А.Д. Эксперимент и моделирование при создании новых изоляционных и отделочных материалов. М.: МИСИ–МГСУ, 2013. 156 с.
12. Никонова Е.В. О звукоизоляционных свойствах звукопоглощающих материалов, используемых в многослойных ограждающих конструкциях // *Научное обозрение*. 2017. №12. С. 68–72.
13. Microlite AA Standard // Johns Manville: a Berkshire Hathaway Company. URL: <https://www.jm.com/content/jm/global/en/index/oem/aerospace/microlite-aa-standard/> (дата обращения: 07.10.2019).
14. Юдин Е.Я. Звукопоглощающие и звукоизоляционные материалы. М.: Стройиздат, 1966. 248 с.
15. Solimide foams // Boyd Corporation [офиц. сайт]. URL: <https://www.boydcorp.com/protection/insulation-shielding/solimide-foams.html> (дата обращения: 07.10.2019).

УДК 667.621

М.А. Хасков¹, Е.В. Сафронов²

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ МАТРИЦ НА ПРИМЕРЕ СЛОЖНОПРОФИЛЬНОГО ОБРАЗЦА

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-46-54

Рассматривается использование методов конечных разностей и конечных элементов для математического моделирования процессов отверждения термореактивных связующих на примере эпоксидных смол и аминного отвердителя. Метод конечных разностей использовали для моделирования отверждения плоского слоя и одновременного решения задач теплопереноса и химического взаимодействия. Метод конечных элементов использовали для трехмерного численного решения одновременно тепловой, упруго-деформационной и химической задач при моделировании отверждения массивных сложно-профильных образцов. Для решения химической задачи использовали верифицированную кинетическую модель отверждения, полученную с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Процессы теплопереноса, теплового расширения и химической усадки описывали с использованием научно-технических литературных данных.

Ключевые слова: термореактивные связующие, полимерные композиционные материалы, трехмерное моделирование, кинетика реакции, теплоперенос, упругодеформационное взаимодействие, химическая усадка, тепловое расширение.

М.А. Khaskov¹, E.V. Safronov²

THE OPTIMIZATION OF THERMOSETTING MATRIXES CURING SCHEDULE ON THE EXAMPLE OF COMPLEX SHAPE SAMPLE

The finite difference and finite elements methods are regarded for mathematic simulation of thermoset curing processes on the example of epoxy resin and amine hardener. The finite difference method was used to simulation of flat layer curing and simultaneous solution of heat transfer and chemical interaction problem. The finite element method was used for simultaneous three-dimensional numerical solution of heat transfer, chemical interaction and stress-strain problems during curing of complex-shape samples. The verified kinetics model obtained from differential scanning calorimetry was used. The literature data of the parameters of heat transfer, chemical shrinkage and thermal expansion were used for calculations.

Keywords: thermosetting binders, polymer matrix composites, three-dimensional modeling, reaction kinetics, heat transfer, stress-strain interaction, chemical shrinkage, thermal expansion.

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова» [Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Lomonosov Moscow State University]; e-mail: info@rector.msu.ru

Введение

Роль полимерных композиционных материалов (ПКМ) в современном мире достаточно сложно переоценить, поскольку, обладая превосходными физико-химическими и физико-механическими свойствами совместно с низкой плотностью и

коррозионной устойчивостью ко многим агрессивным средам, ПКМ находят применение во многих отраслях как добывающей, так и обрабатывающей промышленности [1]. Несмотря на то что различают ПКМ на основе термопластичной [2] и термореактивной матриц [3], последние нашли наиболее широкое применение [4] в качестве конструкционных композиционных материалов. В основе изготовления таких ПКМ лежит реакция отверждения термореактивного связующего [5], причем структура и морфология полимерной матрицы, образуемой при этом, определяют многие свойства конечного материала [6].

В основе отверждения термореактивных связующих могут лежать различные химические реакции: полиприсоединения, радикальной и анионной полимеризации, поликонденсации [7] и т. д., при этом кинетика реакции отверждения или учет химического взаимодействия являются основными характеристиками при выборе температурно-временного режима получения материалов на основе термореактивных матриц [8]. С другой стороны, отверждение большинства термореактивных матриц сопровождается выделением достаточно большого количества тепловой энергии, тогда как большинство полимеров принято относить к теплоизоляторам, поскольку коэффициент их теплопроводности находится в интервале от 0,1 до 1 Вт/(м·К) [9]. Для получения таких параметров теплопереноса и термодинамики отверждения – с учетом низких значений теплоемкости полимерной матрицы и для предотвращения перегрева изделий на основе термореактивных матриц в процессе формования – требуется решение тепловой задачи. Более того, отверждение многих термореактивных связующих (вследствие образования трехмерной сетки) сопровождается химической усадкой, т. е. уменьшением объема, что при тепловом расширении при увеличении температуры требует для уменьшения нежелательных деформаций и структурных напряжений решения и упругодеформационных уравнений в системе.

Следует отметить, что для оптимизации режимов отверждения термореактивных связующих, отверждающихся без выделения низкомолекулярных продуктов, химическая (реокинетическая), механическая (упругодеформационная) и тепловая (теплоперенос) задачи должны решаться одновременно. Более того, при отверждении деталей сложной формы [10] с градиентом толщины рекомендуется проводить трехмерное решение данных задач.

Метод конечных элементов является универсальным методом для решения различных физических и химических процессов, позволяющий одновременно учитывать различные явления – например, тепло- и массоперенос, упругодеформационное состояние системы [11], микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией [12] и др.

В данной работе рассматривается математическое моделирование отверждения из эпоксидных связующих отливок сложной формы с учетом таких параметров, как теплоперенос, химическое и упругодеформационное взаимодействие.

Материалы и методы

В качестве исходной матрицы выбрано экспериментальное клеевое эпоксидное связующее. Измерения термохимических свойств проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch в динамической атмосфере азота (180 мл/мин) и алюминиевых тиглях со скоростями нагрева 1; 2,5; 5; 10 и 20 К/мин. Обработку экспериментальных данных и кинетические расчеты проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus и Netzsch ThermoKinetics. Совместное решение тепловой и химической задач проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Thermal Simulation методом конечных разностей. Совместное решение химической, тепловой и механической задач проводили с использованием пакета C++ методом конечных элементов. Для расчетов использовали научно-технические литературные данные о коэффициенте теплопроводности, изохорной

теплоемкости, плотности, химической усадке и об их температурных зависимостях. Следует отметить, что зависимость вышеуказанных параметров от степени превращения не учитывалась [8, 13, 14].

Результаты и обсуждение

Для решения реокинетической задачи, т. е. нахождения функции степени превращения от температуры и времени использовали термокинетические подходы, основанные на пропорциональности скорости изменения степени превращения и теплового потока [8]. Для этого проводили отверждение образца термореактивной матрицы при различных постоянных скоростях нагревания. Полученные зависимости тепловыделения от температуры использовали для получения кинетической модели двух параллельных реакций [15]. На основании полученных данных, а также зависимости температуры стеклования [16] от степени превращения получена функция отверждения связующего как в кинетически, так и в диффузионно-контролируемом режимах [8]. Для описания протекания реакции в диффузионно-контролируемом режиме, т. е. после витрификации связующего, когда скорость реакции существенно падает и начинает определяться временем релаксации полимерной матрицы, в кинетическое уравнение добавляли множитель, учитывающий температурную зависимость времени релаксации полимера по закону Вильямса–Ландела–Ферри [17].

Полученную модель уточняли путем построения и частичной экспериментальной верификации диаграммы «температура–время–превращение» (диаграммы изотермических превращений [8]) [15].

Для моделирования процессов отверждения простых толстостенных изделий, например пластин, может быть использовано одновременное решение реокинетической и тепловой задач, при этом для решения тепловой задачи внутри пластины, цилиндра или шара может быть использована одномерная модель Томаса, учитывающая теплопроводность матрицы и коэффициент теплоотдачи, описываемый законом Ньютона–Рихмана [18].

Так, на основании решения одномерной задачи теплопроводности, совместно с задачей химического взаимодействия, ранее подобран температурно-временной режим отверждения пластины толщиной 20 мм исследуемой модельной системы, где в качестве критерия оптимизации использовали возможность возникновения температурного градиента внутри образца в процессе отверждения, не превышающего 11°C, и предотвращения витрификации полимерной матрицы [15].

Полученный режим представлен в табл. 1.

Таблица 1

Модельный режим отверждения

Условный номер шага	Начальная температура шага, °C	Скорость нагревания, °C/мин	Конечная температура шага, °C	Продолжительность выдержки, мин	Общее время, мин
1	25	2	130	–	53
2	130	–	130	50	103
3	130	-2	120	–	108
4	120	–	120	200	308
5	120	2	130	–	313
6	130	–	130	120	433
7	130	2	177	–	456
8	177	–	177	180	636

На рис. 1, *а* представлена модельная кривая тепловыделения при отверждении по выбранному режиму (табл. 1) тонкого слоя (менее 10 мкм), не учитывающая теплоперенос в исследуемой системе. Как видно из данных рис. 1, на тепловыделение в системе влияет только изменение температуры и, при изотермических выдержках, автокаталитическая природа отверждения эпоксидной смолы в присутствии аминного отвердителя [6]. Таким образом, в случае тонкого отверждаемого слоя на динамику отверждения несущественно влияет нагрев образца извне и диссипация тепла из системы, выделяемого при отверждении, а для выбора оптимального режима отверждения могут быть использованы только термокинетические расчеты.

Визуализация максимального температурного градиента внутри пластины толщиной 20 мм при отверждении по выбранному температурно-временному режиму (табл. 1) с использованием одновременного решения задач теплопереноса и химического взаимодействия представлена на рис. 1, *б*. Видно, что при отверждении по выбранному температурно-временному режиму температура внутри образца может повышаться, причем максимальный температурный градиент достигает 11°C. В случае другого режима отверждения температурный градиент внутри образца может достигать несколько сотен градусов, что может сопровождаться термическим разложением образца с полной потерей его физико-химических свойств. Таким образом, данный вид моделирования можно использовать для выбора температурно-временного режима отверждения для предотвращения перегрева исследуемого образца.

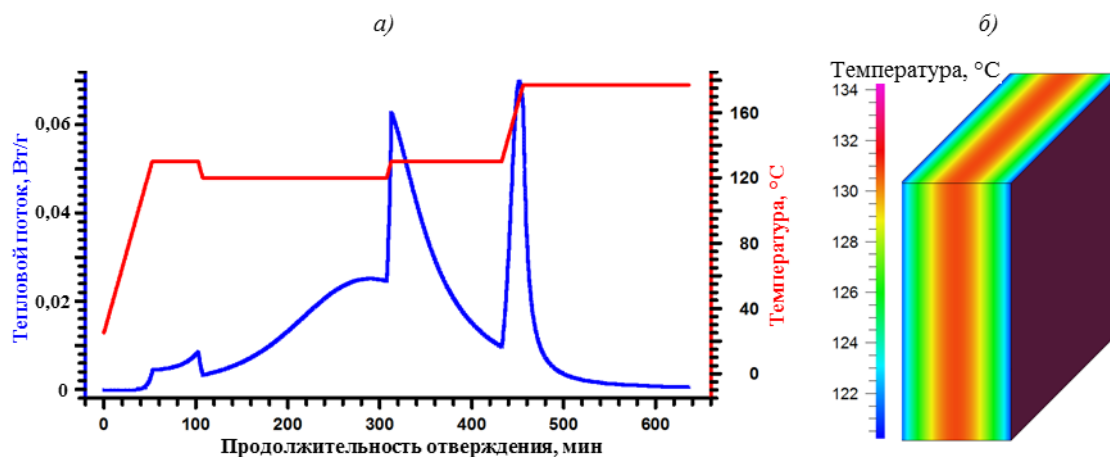


Рис. 1. Моделирование отверждения по выбранному режиму: тепловыделение тонкого слоя толщиной менее 10 мкм (*а*) и максимальный температурный градиент внутри пластины толщиной 20 мм (*б*)

Результаты решения данной модели могут быть использованы для оптимизации температурно-временного режима отверждения образцов достаточно простой формы – например толстостенных пластин, однако в случае использования массивных сложнопрофильных образцов необходимо использовать трехмерное одновременное численное решение реокинетической, тепловой и упругодеформационной задач.

В качестве образца для моделирования выбрана сложнопрофильная оснастка, используемая для изготовления образцов отвержденных связующих для измерения их физико-механических свойств [15], геометрические размеры образца представлены на рис. 2. При моделировании принимали, что границы торцевых и нижней поверхностей отливки остаются неподвижными, тогда как граница верхней поверхности может изменяться вследствие теплового расширения или химической усадки термореактивной матрицы.

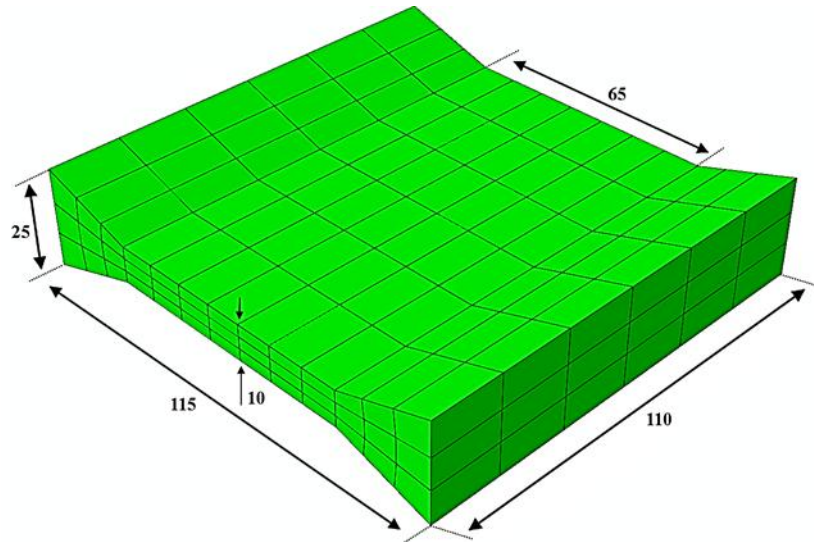


Рис. 2. Сложнопрофильный образец для математического моделирования и его геометрические размеры (мм)

Для решения тепловой задачи использовали трехмерное численное решение уравнения

$$\rho(\alpha, T) \cdot C_V(\alpha, T) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_x(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_y(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_z(\alpha, T) \frac{\partial T}{\partial z} \right) - Q \cdot f(\alpha, t, T), \quad (1)$$

где $\lambda(\alpha, T)$ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); $\rho(\alpha, T)$ – плотность, кг/м³; $C_V(\alpha, T)$ – теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(кг·К); Q – теплота реакции, Дж/кг; t – время, с; T – температура, К; α – степень превращения; $f(\alpha, t, T)$ – функция, описывающая изменение степени превращения от времени и температуры.

Коэффициент теплопроводности считали независимым от направления ($\lambda_x(\alpha, T) = \lambda_y(\alpha, T) = \lambda_z(\alpha, T) = \lambda(\alpha, T)$), поскольку рассматривали отверждение анизотропной матрицы. Более того, коэффициент теплопроводности в первом приближении считали зависящим только от температуры, тогда как его зависимость от степени превращения пренебрегали ($\lambda(\alpha, T) = \lambda(T)$). Следует отметить, что для более точных расчетов необходимо также учитывать зависимость коэффициента теплопроводности от степени превращения. Так, образец, отвержденный до определенной степени превращения, имеет определенную температуру стеклования, тогда как теплопроводность полимеров обычно имеет λ -образную зависимость от температуры с точкой максимума при температуре стеклования [14].

Для трехмерного численного решения химической задачи использовали кинетическое уравнение отверждения $f(\alpha, t, T)$, выражаемое уравнением

$$f(\alpha, t, T) = e^{\frac{E_1}{RT}} \cdot g_1(\alpha) + e^{\frac{E_2}{RT}} \cdot g_2(\alpha), \quad (2)$$

где E_n – энергия активации n -ого процесса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; g_n – функция, описывающая автокаталитический процесс отверждения, в зависимости от степени превращения α .

Коэффициенты уравнения (2) получены ранее при решении реокинетической задачи [15].

Для оценки деформации использовали зависимость плотности от температуры и степени превращения (химической усадки) согласно уравнению

$$\rho(T, \alpha) = \rho_0 \cdot \frac{1}{1 + CTE_V \cdot (T - T_0) - Sh_V \cdot \alpha}, \quad (3)$$

где CTE_V – коэффициент объемного термического расширения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; Sh_V – коэффициент объемной химической сшивки; α – степень превращения.

Следует отметить, что для анизотропных материалов, например ПКМ, формула (3) усложняется, поскольку как термическое расширение, так и химическая усадка, в различных направлениях могут быть разными – более того, значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) также зависят от степени превращения. Однако вследствие того, что в данной работе использовали отверждение гомогенной отливки из связующего, для расчетов использовали объемное термическое расширение, полученное из значений ТКЛР полностью отвержденного образца [8], и объемную химическую усадку [13]. Данные по объемной химической усадке представлены в табл. 2.

Таблица 2

Объемная химическая усадка эпоксидного связующего [13]

Степень превращения, %	0	30	70	100
Объемная химическая усадка, %	0	2	5,9	11

Решение упруго-деформационного уравнения позволят смоделировать наблюдаемые изменения формы образца в процессе отверждения, а также рассчитать внутренние структурные напряжения. Исходная объемная геометрическая форма образца и ее изменение при максимальном расширении до начала реакции и после максимальной химической усадки представлены на рис. 3. Видно, что при повышении температуры до начала реакции, т. е. до процесса химической усадки вследствие образования новых химических связей, наблюдается увеличение объема образца, что обусловлено тепловым расширением термореактивной матрицы. Далее при отсутствии теплового расширения (изотермические условия) наблюдается усадка образца, причем в приближении, что время релаксации полимерной матрицы меньше, чем время эксперимента, можно пренебречь образуемыми внутренними структурными напряжениями до перехода полимера из вязкотекучего в вязкоэластичное состояние, т. е. до достижения точки гелеобразования. Распределение температурного поля внутри модельного образца при максимальном расширении и максимальном температурном градиенте при выбранном режиме отверждения представлены на рис. 4.

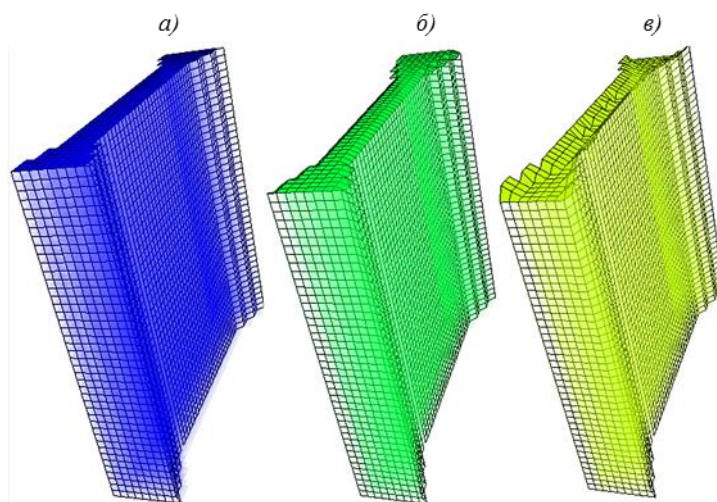


Рис. 3. Изменение геометрической формы образца на различных стадиях отверждения α (0 (а), <0 (б) и 60% (в)) и при температурах 25 (а) и 130°C (б, в)

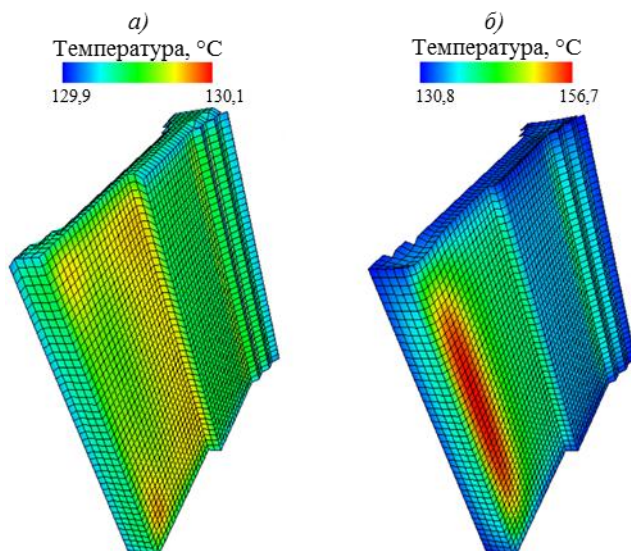


Рис. 4. Распределение температурных полей внутри образца при максимальном расширении (а) и максимальном градиенте температур (б)

Видно, что при максимальном расширении внутри образца наблюдается достаточно высокая однородность по температуре, что обусловлено его 10-минутной выдержкой в изотермических условиях. При достаточно интенсивном протекании химической реакции при отверждении по выбранному режиму в образце наблюдается температурный градиент порядка 26°C , тогда как решение данной задачи с использованием метода конечных разностей, для условно максимальной толщины сложнопрофильной отливки (20 мм), указывало на максимальный температурный градиент в данных условиях, не превышающий 11°C . Полученные данные, возможно, указывают, что использование трехмерного решения задачи теплопереноса и химического взаимодействия позволяет более точно спрогнозировать температурный градиент внутри сложнопрофильного образца.

Температурный градиент внутри образца приводит к возникновению градиента степени превращения внутри образца, который при выбранных условиях достигает 37% (рис. 5).

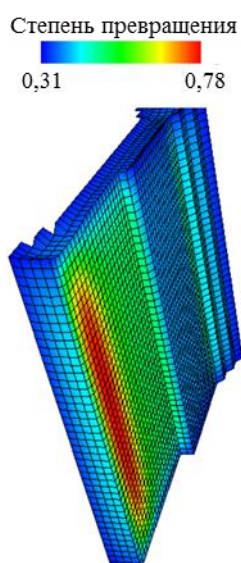


Рис. 5. Распределение степени превращения в образце при максимальном ее градиенте

После достижения гелеобразования (вследствие перехода полимера в вязкоэластичное состояние) дальнейшее отверждение и образование новых химических связей будет приводить преимущественно к возникновению внутренних структурных напряжений, а не к уменьшению объема. Для большинства эпоксидных связующих с двухфункциональной эпоксидной смолой и четырехфункциональным аминным отвердителем, степень превращения по теории трехмерных полимерных структур Флори [6], при котором происходит гелеобразование, равна ~60%.

В достаточно грубом приближении распределение напряженно-деформационного поля внутри образца, например, можно рассчитывать, используя механическую модель реологических сред Кельвина–Фойгта, в которой деформация развивается с запаздыванием по отношению к приложенному напряжению.

Упругую составляющую модели Кельвина–Фойгта можно описать в приближении пропорциональности модуля упругости и степени сшивки трехмерной структуры [19] по формуле

$$M_c \approx \frac{3\rho_T RT}{E_T}, \quad (4)$$

где M_c – средняя эффективная молекулярная масса между сшивками, которая обратно пропорциональна степени превращения после гелеобразования; T – температура; ρ_T – плотность образца при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная; E_T – модуль упругости при температуре T .

Вязкостную составляющую модели Кельвина–Фойгта можно описать на основании температурных и конверсионных зависимостей вязкостных свойств – например, используя время релаксации полимерной матрицы, полученное из данных частотно-зависимых методов термического анализа [20]. Следует отметить, что в случае композиционных материалов модель упругости является анизотропной, что еще более усложняет задачу.

Таким образом, в данной работе показана возможность использования одновременного трехмерного численного решения задач теплопроводности, напряженно-деформационного и химического взаимодействия при отверждении термореактивных связующих сложной геометрической формы. Химическое взаимодействие может быть учтено с использованием реокинетических уравнений, которые, например, могут быть представлены в виде экспериментально верифицированных диаграмм «температура–время–превращения». Напряженно-деформационное взаимодействие в простейшем случае может быть охарактеризовано из данных термического расширения, химической усадки и температурной и конверсионной зависимости вязкостных свойств. Решение задачи теплопроводности может быть уточнено с использованием массива зависимости параметров теплопереноса как от температуры, так и от степени превращения.

Заключения

В данной работе рассмотрено использование метода конечных элементов для трехмерного численного решения одновременно тепловой и химической задач при моделировании отверждения массивных сложнопрофильных отливок на основе эпоксидных связующих. Для решения химической задачи использовали верифицированную реокинетическую модель отверждения, полученную с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и построения диаграммы изотермического превращения связующего. Для решения задачи теплопроводности может быть использованы массивы зависимости параметров теплопереноса как от температуры, так и от степени превращения. Учет напряженно-деформационного взаимодействия в простейшем случае может быть выполнен с использованием данных термического расширения, химической усадки, температурной и конверсионной зависимости плотности связующего.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Перфилова Д.Н. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология*. 2016. Т. 59. №10. С. 61–71.
3. Коваленко А.В. Исследование свойств связующего для формования изделий методом пропитки под давлением // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №1. Ст. 06. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 30.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-6-6.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
5. Chawla K.K. *Composite Materials: Science and Engineering*. Springer, 2012. 565 p.
6. Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J. *Thermosetting polymers*. N.Y.: Marcel Dekker AG, 2002. 477 p.
7. Сатдинов Р.А., Истягин С.Е., Вешкин Е.А. Анализ температурно-временных параметров режимов отверждения ПКМ с заданными характеристиками // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №3 (51). Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 30.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-9-9.
8. Хасков М.А. Расширение диаграммы «температура–время–превращение» с учетом теплофизических свойств компонентов для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. №4. С. 93–101.
9. Henry A. Thermal transport in polymers // *Annual Review of Heat Transfer*. 2014. Vol. 17. P. 485–520.
10. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Усачева М.Н., Пурвин К.Э. Технологические особенности изготовления толстостенных деталей из ПКМ (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №3 (75). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 30.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67.
11. Чеверев В.Г., Сафронов Е.В. Моделирование промерзания грунтов при переменных условиях теплообмена // Тез. докл. конф. «Ломоносовские чтения-2012». [Электронный ресурс]. URL http://geo.web.ru/pubd/2012/06/01/0001186421/pdf/cheverev_safronov_2012.pdf (дата обращения: 15.10.2019).
12. Chena J.-Y., Jin Z., Yang K.-D. Three-dimensional Numerical Simulation of Viscoelastic Phase Separation under Shear: the Roles of Bulk and Shear Relaxation Moduli // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2015. Vol. 33. No. 11. P. 1562–1573.
13. Khoun L., Hubert P. Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurement methods // *Polymer composites*. 2010. Vol. 31. No. 9. P. 1603–1610.
14. Chern B.-C., Moon T.J., Howell J.R., Tan W. New Experimental Data for Enthalpy of Reaction and Temperature- and Degree-of-Cure-Dependent Specific Heat and Thermal Conductivity of the Hercules 3501-6 Epoxy System // *Journal of Composite Materials*. 2002. Vol. 36. No. 17. P. 2061–2072.
15. Хасков М.А., Мельников Д.А., Котова Е.В. Подбор температурно-временных режимов отверждения эпоксидных связующих с учетом масштабного фактора // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. Т. 10. С. 24–32.
16. Herman M.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons Inc., 2005. Vol. 2. 743 p.
17. Flammersheim H.-J., Opfermann J.R. Investigation of epoxide curing reactions by differential scanning calorimetry – Formal kinetic evaluation // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2001. Vol. 286. No. 3. P. 143–150.
18. Verhoeff J. *Experimental study of the thermal explosion of liquids*. Rijswijk: Prins Maurits Laboratorium TNO, 1983. 202 p.
19. Ciecierska E., Boczkowska A., Jan K., Kurzydowski I., Rosca D., Hoa S.V. The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013. Vol. 111. No. 2. P. 1019–1024.
20. Menczel J.D., Prime R.B. *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., 2009. 420 p.

УДК 669.018.95

М.М. Карашаев¹, Б.С. Ломберг¹, М.М. Бакрадзе¹, М.Н. Летников¹

О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОДХОДАХ К СОЗДАНИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ NiAl (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-55-66

Рассмотрены основные технологические особенности формирования естественных и искусственных композиционных структур на основе соединения NiAl. Показано, что подобного рода материалы возможно получать методами направленной кристаллизации и по технологии, включающей термомеханическую обработку, а также с помощью методов механической активации с последующим управляемым реакционным синтезом, принудительной и реакционной пропиткой матрицеобразующим расплавом, деформационно-диффузионным твердофазным объединением. Приведены и обобщены некоторые экспериментально-теоретические выкладки на основе многокомпонентных диаграмм состояния, позволяющие создавать подобного рода материалы с помощью перечисленных методов. На основе полученных данных сделаны выводы о дальнейших путях движения при разработке и создании материалов на основе моноалюминид никеля NiAl.

Ключевые слова: моноалюминид никеля NiAl, направленная кристаллизация, термомеханическая обработка, пропитка, механическая активация, деформационно-диффузионное твердофазное объединение, интерметаллид.

М.М. Karashayev¹, B.S. Lomberg¹, M.M. Bakradze¹, M.N. Letnikov¹

ON TECHNOLOGICAL APPROACHES TO THE CREATION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON NICKEL MONOALUMINIDE NiAl (review)

The article discusses the main technological features of the formation of natural and artificial composite structures based on NiAl compound. It is shown that this kind of materials can be obtained by directional crystallization methods and by technology, including thermomechanical processing, as well as using mechanical activation methods followed by controlled reaction synthesis, forced and reaction infiltration with a matrix-forming melt, and deformation-diffusion solid-phase combination. Some experimental and theoretical calculations based on multicomponent phase diagrams that allow the creation of such materials using the above methods are presented and generalized. Based on the data obtained conclusions are drawn about further paths in the development and creation of materials based on nickel monoaluminide NiAl.

Keywords: nickel monoaluminide NiAl, directional crystallization, thermomechanical treatment, infiltration, mechanical activation, deformation-diffusion solid-phase association, intermetallic.

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 науки и техники неразрывно связано с созданием новых материалов и технологий их получения. Дальнейшее повышение мощности и КПД газовых турбин,

используемых в качестве авиационных двигателей, энергетических установок и газоперекачивающих агрегатов, возможно преимущественно путем повышения предельных рабочих температур газа на входе в турбину, поскольку этот фактор во многом определяет такие характеристики, как мощность, ресурс и экологичность. Поэтому в будущем на смену современным сложнолегированным жаропрочным никелевым сплавам (ЖНС) должны прийти новые материалы с более тугоплавкой матрицей [1, 2].

В связи с этим интересным представляется поиск и разработка материалов, обладающих высокой температурой плавления и малой плотностью, которые могли бы стать основой при создании высокотемпературных материалов с повышенной длительной прочностью вплоть до температуры 1300°C [3].

В научно-технической литературе [4, 5] достаточно много внимания уделено интерметаллидным сплавам на основе моноалюминид никеля NiAl в качестве альтернативы высокотемпературным ЖНС. Интерметаллиды на основе этого соединения обладают высокими температурой плавления (~1638°C по сравнению с $\geq 1350^\circ\text{C}$ для ЖНС), модулем упругости (294,2 ГПа по сравнению с ~210 ГПа для ЖНС), малой плотностью (5,7 г/см³ по сравнению с 8,3 г/см³ для ЖНС), а также более высокой жаростойкостью по сравнению с ЖНС. Однако в связи с низкой пластичностью при комнатной температуре, данные сплавы пока не нашли применения в качестве конструкционных материалов нового поколения.

В работах [5, 6] сформулированы основные пути достижения пластичности при комнатной температуре и сопротивления ползучести при повышенных температурах в сплавах на основе моноалюминид никеля NiAl. Для повышения показателей низкотемпературной пластичности предлагается создание гетерофазных структур, в которых пластичная вязкая фаза будет образовывать либо локальные включения, либо непрерывные прослойки по границам зерен. Увеличение же показателей сопротивления ползучести возможно путем легирования за счет твердорастворного упрочнения или упрочнения избыточными фазами, более твердыми и термически стабильными при повышенных температурах, чем моноалюминид никеля NiAl.

Одним из методов получения естественных композиционных материалов на основе моноалюминид никеля NiAl является высокоградиентная направленная кристаллизация. Этим методом, как правило, получают монокристаллические лопатки из ЖНС. Основными параметрами при получении лопаток ГТД методом высокоградиентной направленной кристаллизации являются: температурный градиент на границе «расплав–твердая фаза», а также скорость вытягивания материала из расплава, которая задает направленную структуру естественного композиционного материала.

В работе [7] получена структура естественного эвтектического композиционного материала системы Ni–24,6% (атомн.) Al (рис. 1). В этой работе исследованы закономерности формирования ориентированной структуры с участием γ' - и β -фаз при направленной кристаллизации. При подсолидных температурах микроструктура полученного композиционного материала системы Ni₃Al–NiAl заданного химического состава представляет естественный композиционный материал, состоящий из матрицы γ' -Ni₃Al и армирующих ее β -пластин на основе моноалюминид никеля NiAl. В этой работе также установлено, что составу ($\gamma'+\beta$)-эвтектики на бинарной диаграмме состояния Ni–Al при эвтектической температуре 1370±3°C соответствуют концентрации никеля 75,9±0,2% (атомн.) и алюминия 24,1±0,2% (атомн.).

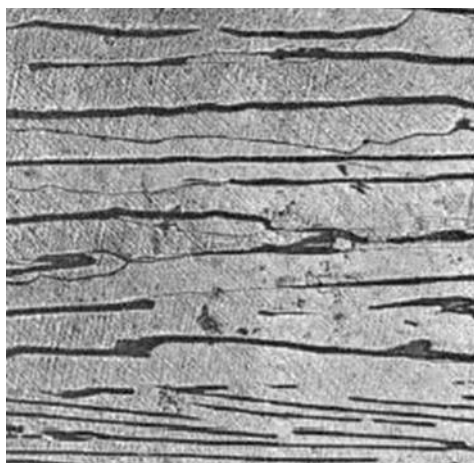


Рис. 1. Микроструктура ($\times 200$) продольного сечения ориентированной эвтектики Ni_3Al – NiAl после направленной кристаллизации сплава $\text{Ni}+24,6\%$ (атомн.) Al (скорость роста 12 мм/ч, закалка с температуры 1365°C) [7]

В работах [4, 8] исследованы диаграммы состояния на основе трехкомпонентных систем Ni – Al – Co [9, 10] и Ni – Al – Cr [11] с целью поиска альтернативного состава для создания нового композиционного материала с матрицей на основе моноалюминид никеля (β - NiAl) в качестве замены высоколегированным ЖНС для лопаток ГТД. На основе анализа данных систем найдены ($\gamma'+\beta$)-области, концентрация которых увеличивалась с понижением температуры. Материал с матрицей на основе моноалюминид никеля NiAl , дополнительно легированный Co , Re , Ta , получали методом высокоградиентной направленной кристаллизации [12] в жидкометаллическом охладителе-олове на установке УВНЭС-4. При получении отливок на основе моноалюминид никеля NiAl скорость кристаллизации составляла 4–5 мм/мин, а температурный градиент – $G \geq 120$ – $150^\circ\text{C}/\text{мин}$. Структура полученного материала (рис. 2) имела дендритное строение и состояла из β -, γ - и γ' -фаз. В объеме β -фазы присутствовали игольчатые выделения γ' -фазы разной степени дисперсности, в междендритных участках находились крупные фазовые образования, в центре которых была расположена эвтектическая смесь γ' - и γ -фаз, а по краям – γ' -фаза. В этих работах также исследованы режимы термической обработки и свойства образцов на основе моноалюминид никеля NiAl на жаростойкость при температуре 1300°C. Механические свойства материала системы Ni – Al – Co , полученного методом высокоградиентной направленной кристаллизации, показали, что материал на основе моноалюминид никеля обладает достаточно хорошей пластичностью при комнатной температуре, составляющей $\delta \approx 10\%$. Испытания на жаростойкость образцов при температуре 1300°C показали, что прибавка массы при окислении составляет 3,4–6,0 г/см² за 100 ч, что меньше, чем у сплавов серии ВКНА (20 г/см² – за 100 ч). Результаты, полученные в данных работах, показывают принципиальную возможность получения материалов на основе моноалюминид никеля NiAl методом направленной кристаллизации для создания на их основе материалов для неохлаждаемых лопаток, эксплуатируемых при температуре 1300°C. Еще одним существенным фактором при получении монокристаллических материалов на основе моноалюминид никеля NiAl является анализ многокомпонентных диаграмм состояния с целью создания оптимальной системы легирования, которая бы позволила обеспечить необходимую фазовую стабильность получаемого естественного композита вплоть до рабочих температур.

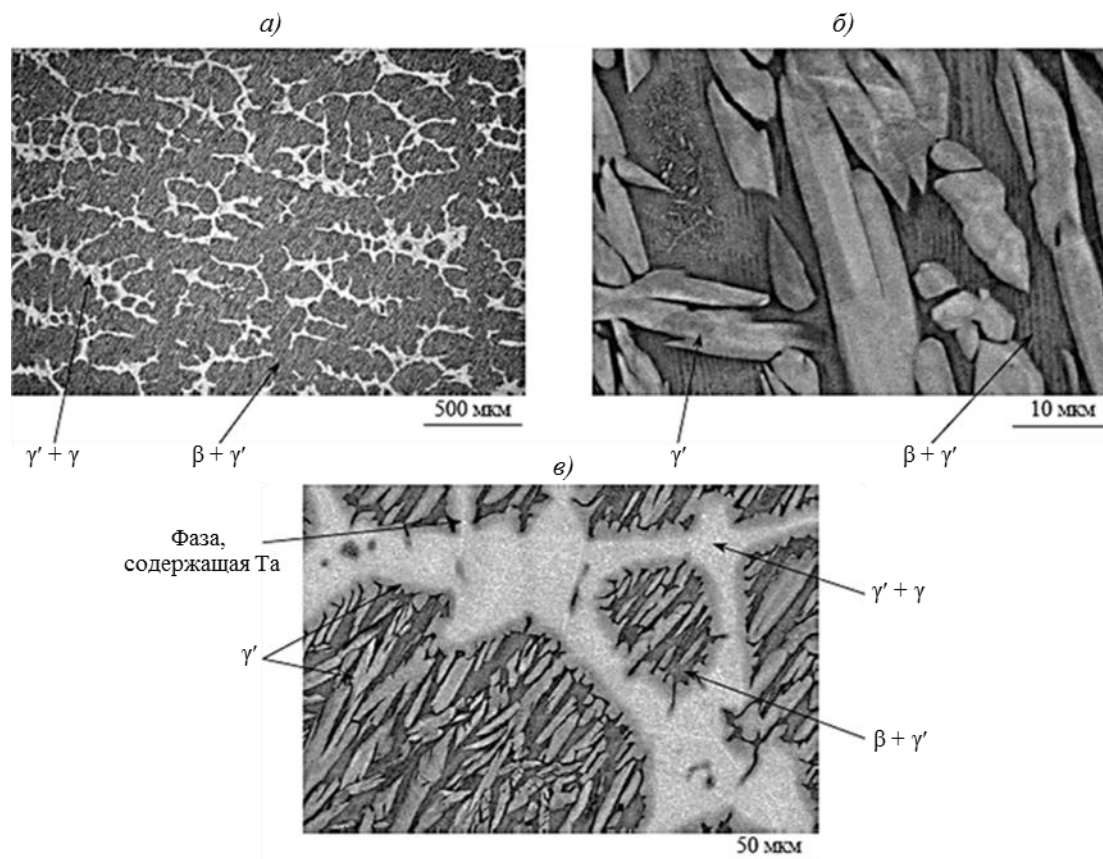


Рис. 2. Микроструктура интерметаллидного сплава системы Ni–Al–Co–Re–Ta после направленной кристаллизации:

а – дендритно-ячеистая структура; *б* – выделения γ' -фазы разной степени дисперсности в объеме β -фазы; *в* – структура в междендритных областях сплава [4, 8]

В работах [5, 13–17] проведены исследования системы Ni–Al–Co с целью создания материалов с матрицей на основе моноалюминид никеля NiAl для дисков ГТД, эксплуатируемых до температур 900°C. Основная идея этих работ – создание гетерофазных многокомпонентных структур на основе моноалюминид никеля NiAl с повышенным уровнем пластичности при комнатной температуре, в которых присутствовали бы как пластичные, вязкие прослойки «мягких» фаз с неупорядоченной гранецентрированной кубической структурой (γ -твердый раствор на основе Ni), так и дисперсные выделения более «жестких» упрочняющих фаз – твердых растворов с объемноцентрированной кубической решеткой на основе тугоплавких металлов VIA группы (Cr, Mo, W) или тугоплавкие фазы внедрения на основе карбидов и боридов [15].

В работе [5] исследовано влияние деформации и термической обработки на структуру и механические свойства сплавов системы Ni–Al–Co с различным объемным соотношением β -(NiAl)- и γ -фаз с целью разработки нового класса высокожаропрочных деформируемых дисковых сплавов.

Сплавы ($\gamma+\beta$)-системы получены методом вакуумной индукционной плавки с последующей деформационно-термической обработкой, заключавшейся в экструзии полученных слитков при температуре 1200°C с коэффициентом вытяжки 10 и с последующими рекристаллизационным и стабилизирующим отжигами для формирования окончательной структуры сплавов. Структура исследуемых сплавов после вакуумной индукционной выплавки состояла из первичных β - или γ -кристаллов с эвтектическими выделениями на основе ($\gamma+\beta$)-смеси по границам (рис. 3).

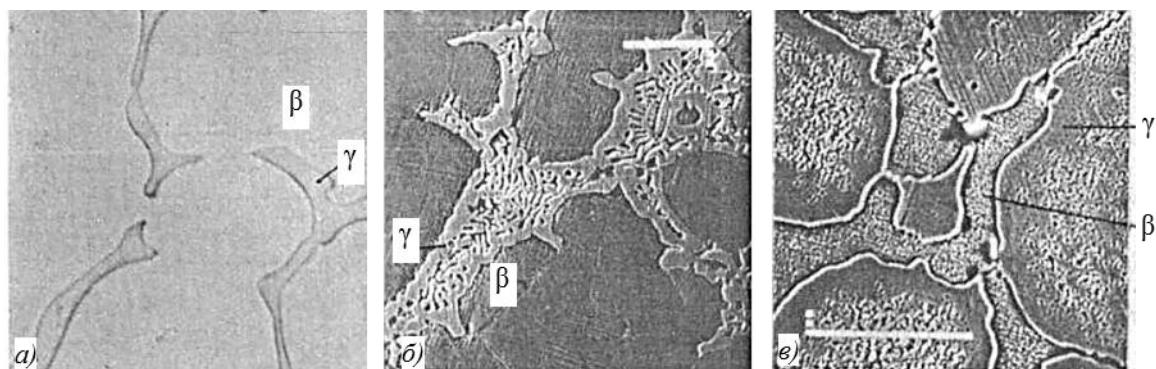


Рис. 3. Микроструктуры $(\gamma+\beta)$ -сплавов в литом состоянии с различным соотношением γ - и β -фаз [5]

В результате исследования микроструктуры $(\gamma+\beta)$ -сплавов после горячей деформации установлено, что в процессе экструзии эвтектические выделения по границам β - или γ -зерен вытягиваются вдоль направления деформации, образуя волокна γ - или β -фаз в зависимости от состава $(\gamma+\beta)$ -сплавов. Последующие рекристаллизационный и стабилизирующий отжиги приводили к тому, что в структуре сплавов происходил рост зерен в результате рекристаллизации, а также выделение и коагуляция γ - или β -фаз (рис. 4).

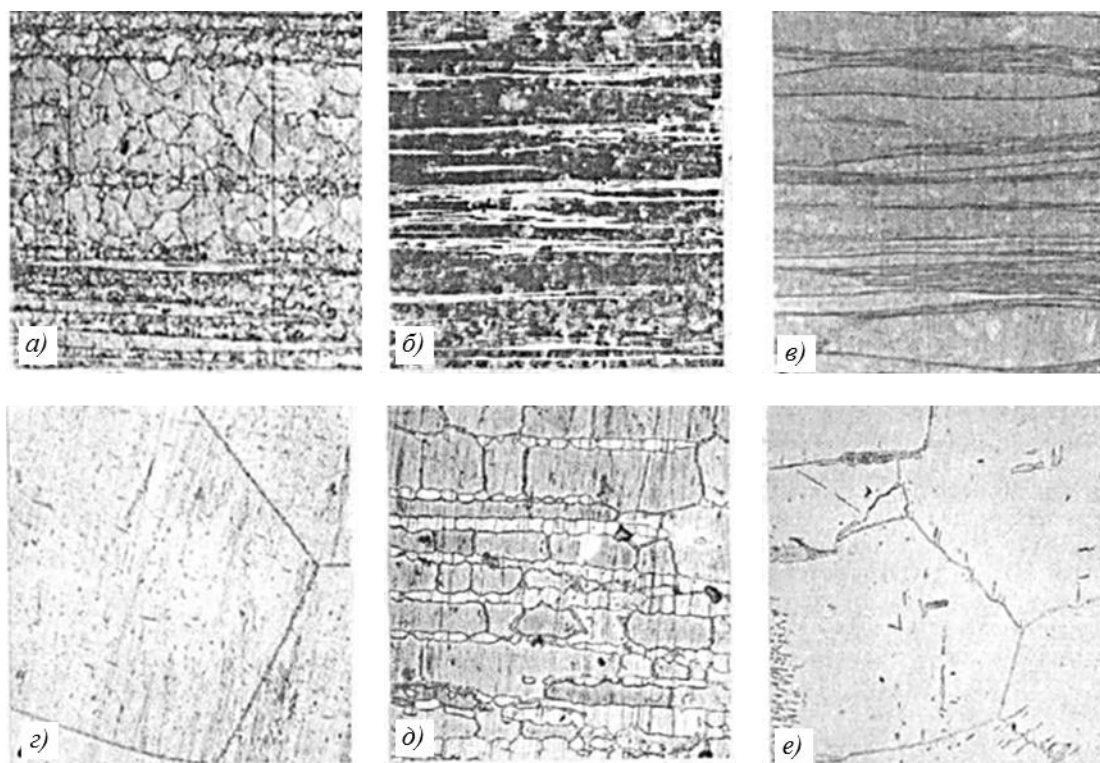


Рис. 4. Микроструктура $(\gamma+\beta)$ -сплавов с различным соотношением γ - и β -фаз после горячей деформации (а-в) и термической обработки (г-е) [5]

Механические свойства образцов, испытанных как при комнатной, так и при повышенных температурах, показали, что сплавы с содержанием $\sim 6\%$ и $>70\%$ (объемн.) пластичной γ -фазы в структуре β -зерен на основе NiAl не обладают необходимым комплексом свойств, позволяющих считать данные составы конструктивными.

Наилучшими показателями механических свойств обладал $(\gamma+\beta)$ -сплав, состоящий из β -зерен на основе NiAl с выделениями γ -фазы по границам (вырожденная эвтектика).

В работе [13] применительно к системе Ni–Al–Co с матрицей на основе моноалюминид никеля NiAl предложена идея, заключающаяся в легировании данной системы элементом, который бы перераспределял кобальт между β -NiAl- и γ -фазами, увеличив таким образом его содержание в матрице на основе NiAl за счет обеднения кобальтом γ -твердого раствора, тем самым повышая пластичность моноалюминид никеля NiAl при комнатной температуре. При исследовании влияния различных легирующих элементов в системе Ni–Al–Co установлено, что наибольшей растворимостью как в γ -, так и β -фазе обладали Cr и Ti, а при переходе к Mo, Nb, Ta, Hf растворимость в β -фазе снижалась. При легировании системы Ni–Al–Co, содержание Mo, Ta, Nb, V не должно превышать 1–1,8% (атомн.), а Ti и Cr может достигать ~3 и 12% (атомн.) соответственно. Только при этих условиях легирования может быть достигнуто увеличение кобальта в матричной фазе β -NiAl, способствовавшей повышению пластичности сплава при комнатной температуре. Исследование влияния легирования Hf и Ta показало, что введение Hf (растворимость в β -фазе NiAl составляет <0,4% (атомн.)) и Ta (растворимость <1% (атомн.)) в количествах >1% (атомн.) существенно изменяет фазовый состав сплавов с высоким содержанием алюминия. В этих составах с высокой добавкой Hf появляется μ -фаза $(\text{Ni}_{44}\text{Co}_{34}\text{Al}_2)_{80}\text{Hf}_{20}$, а введение тантала подавляет образование γ -фазы из-за его малой растворимости в ней и стабилизирует образование γ' -фазы Ni_3Al , приводящей к охрупчиванию, а также к снижению температуры плавления сплавов системы Ni–Al–Co.

В работах [14, 15] при исследовании различных составов сплавов подтверждено, что в системе Ni–Al–Co легирование титаном и хромом, растворимость которых достаточно велика в фазе β -(NiAl), не меняло фазового состава $(\gamma+\beta)$ -сплавов пока содержание титана не превысит 6–9% (атомн.), а хрома 13% (атомн.). При более высоких концентрациях в сплавах с титаном образовывалась упрочняющая γ' -фаза (Ni_3Al) , приводящая (как и в работе [13]) к охрупчиванию сплавов исследуемой системы и снижению температуры плавления, а в сплавах с хромом – к образованию σ -фазы с ТПУ-решеткой. Таким образом, установлено, что снижение температуры плавления $(\gamma+\beta)$ -сплавов при различном соотношении легирующих элементов связано с образованием в них первичных выделений γ' -фазы на основе Ni_3Al .

Проведены также исследования, связанные с влиянием термической обработки на свойства сплавов $(\gamma+\beta)$ -системы. Термическую обработку проводили по режиму, включавшему обработку на β -твердый раствор при температурах 1250–1280°C в течение 2 ч с последующим стабилизирующим ступенчатым отжигом при температурах 850 и 900°C в течение 15–25 ч. После полного цикла термической обработки исследовали структуру полученных сплавов, которая состояла из равноосных зерен β -фазы, окруженных оболочками γ -фазы. Внутри зерен β -фазы наблюдались вторичные выделения γ -фазы. Установлено, что первичные выделения γ -фазы образуют оболочки вокруг первичных β -зерен, а вторичные выделения γ -фазы (в ряде случаев в зависимости от системы легирования дополнительно γ' -фазы) образуются при распаде литого пересыщенного твердого матричного β -раствора на основе моноалюминид никеля NiAl. Размер вторичных $\gamma(\gamma')$ -выделений зависит от температуры (более крупные выделения образуются при 1200–1300°C, более дисперсные – при 850–900°C). Наиболее эффективно прочностные характеристики при комнатной температуре повышало введение (Ti+B), (Nb+B), (Mo+B) и Cr, при температуре 750°C – (Ti+B), (Nb+B+C) и (Cr+B), при 900°C – (Ti+B).

Таким образом, исследования, проведенные в работах [5, 13–15], позволили выделить в системе Ni–Al–Co группу перспективных деформируемых сплавов с температурой плавления не менее 1340–1380°C и плотностью не более 7,29 г/см³, в которых возможно формирование структур β-фаза+(20–30)% (объемн.) γ-фаза.

Данные методы создания естественных композиционных материалов на основе моноалюминиды никеля NiAl относят к традиционным металлургическим методам получения, когда свойства конечного материала зависят от фазового состава и структуры создаваемого композита (количества выделяемой при термической обработке упрочняющей фазы, размеров зерен). Однако существуют и другие методы создания структур на основе моноалюминиды никеля NiAl. Подобного рода материалы можно получать путем искусственного введения армирующего компонента в созданную матричную фазу, а именно созданием искусственных металлических и неметаллических композиционных материалов с помощью специальных методов. В статье [18] перечислены некоторые методы, посредством которых возможно создание композиционных материалов на основе моноалюминиды никеля NiAl. Так, существуют методы искусственного введения упрочняющей фазы в матричный композиционный материал – механическая активация и механическое легирование. Основной целью создания композиционных материалов этими методами является подготовка структуры в результате высокоэнергетической обработки в аппаратах ударно-истирающего действия к дальнейшим деформационно-термическим процессам.

Существует также метод пропитки матрицеобразующим расплавом армирующих композиционный материал компонентов. Этот метод основан на принудительном внедрении расплава соответствующего матричного материала под действием внешнего давления в предварительно откакумированный внутренний объем пористой или волокнистой заготовки. Частным случаем принудительной пропитки является процесс реакционной пропитки, при котором каркас из упрочняющих элементов в сочетании с матрицеобразующим наполнителем пропитывают расплавом второго матрицеобразующего компонента. При этом в ходе проникновения расплава в пористую заготовку происходит параллельное развитие химической реакции с образованием конечного интерметаллидного матричного материала заданного состава. Существуют также методы, предусматривающие деформационно-диффузионное твердофазное объединение, которые направлены на обеспечение условий формирования достаточной связи компонентов металлических композиционных материалов по границам раздела фаз в твердом состоянии. Одной из разновидностей процесса деформационно-диффузионного твердофазного объединения является создание слоистых композиционных материалов из предварительно набранной заготовки из нескольких слоев фольги реакционноспособных компонентов. Используя различные методы нагрева подпрессованной сборки фольги, возможно реализовать принципиально различные условия взаимодействия материалов – как очень быстрого (доли секунды) взаимодействия в твердожидком состоянии при инициировании и поддержке реакции протекающим электрическим током (электротермический взрыв), при котором меньшая по толщине фольга полностью расходуется в реакции формирования соответствующего интерметаллида, так и длительного (десятки часов) процесса диффузионного формирования соответствующего интерметаллида в твердой фазе, когда рост интерметаллидной прослойки может быть остановлен в момент достижения ею определенной толщины.

В работе [19] проведены исследования и получен металлический композиционный материал на основе алюминия, армированного 20% (объемн.) NiAl. В этой работе необходимо было методом механической активации получить максимально реакционноспособную поверхность обрабатываемых элементарных порошков Ni и Al с целью дальнейшего управляемого формирования на их основе моноалюминиды никеля

NiAl в алюминиевой матрице. Для этого вначале проводили механическую активацию элементарных порошков Ni и Al с различными параметрами обработки в планетарной мельнице (скорость, продолжительность механической активации) и измеряли их активность (реакционная способность исходных компонентов) согласно методике, приведенной в работах [20–23]. Композиционные гранулы, состоящие из слоев исходных компонентов Ni и Al и обладающие максимальной реакционной способностью к формированию моноалюминид никеля исследовали на электронном микроскопе, а также методом рентгенофазового анализа для определения фазового состава гранул после механической активации.

На рис. 5 представлены внутренняя структура композиционной гранулы после механической активации в планетарной мельнице и дифрактограмма композиционных гранул системы Ni–Al. Видно, что композиционные гранулы состоят из непрореагировавших между собой пластинчатых слоев никеля и алюминия без каких-либо признаков образования интерметаллида NiAl. На рис. 5, б) приведена дифрактограмма после 10 мин обработки исходных порошков никеля и алюминия в планетарной мельнице. Из данных дифрактограммы видно, что никаких соединений при механической активации с заданными параметрами обработки в течение этого времени не образовывалось. Основной целью обработки гранул никеля и алюминия являлось получение максимальной реакционной поверхности исходных компонентов, так как в дальнейшем весь тепловой эффект от экзотермической реакции формирования моноалюминид никеля NiAl планировалось израсходовать на расплавление алюминиевой матрицы при деформационном воздействии на конечные композиционные гранулы, полученные дальнейшей механоактивационной обработкой гранул Ni–Al с алюминиевым порошком. После механоактивационной обработки состава, соответствующего композиту системы Al–20% (объемн.) NiAl, полученную в планетарной мельнице смесь подвергали управляемому синтезу с формированием конечного композита, в результате которого вначале образовывалось соединение на основе моноалюминид никеля NiAl, а теплота, выделившаяся в ходе экзотермической реакции, расходовалась на образование алюминиевой матрицы с формированием в ней равномерно распределенных по всему объему частиц моноалюминид никеля NiAl. Как считают авторы работы [19], основным преимуществом данного технологического подхода является управляемый синтез как армирующих, так и матричного компонентов в режиме *in situ*, что в свою очередь способствует улучшению адгезионной способности между ними.

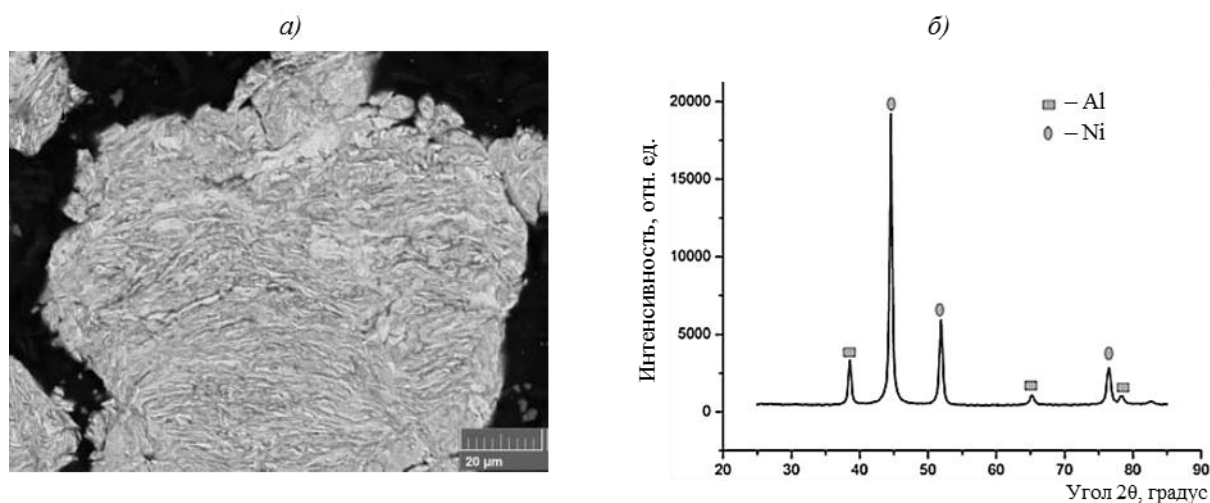


Рис. 5. Внутренняя микроструктура Ni–Al композиционных гранул, обладающих максимальной активностью (а); дифрактограмма композиционных гранул (б) [19]

В работе [24] реализован способ получения слоистого металлического композиционного материала на основе NiAl-матрицы, армированной жаропрочным наполнителем на основе ZrO_2 в количестве 30% (объемн.). Вначале, после получения монокристаллических пластин на основе диоксида циркония, на их поверхность методом холодного газодинамического напыления наносили слой никеля. Толщину никелевого покрытия, наносимого на монокристаллические пластины, определяли с учетом стехиометрического состава будущего композита на основе NiAl (1:1) и объемной доли армирующего наполнителя из монокристаллических пластин диоксида циркония. Далее, с учетом необходимого направления армирования, производили сборку объемного жесткого каркаса из данных пластин с чередованием пластин и перемычек между ними. Толщина одного слоя монокристаллических пластин и высота зазора между ними составляла 120 мкм. Затем в зазоры армирующей заготовки производили засыпку никелевого порошка, после чего покрытые слоем никеля монокристаллические пластины погружали в расплав алюминия при температуре, достаточной для образования интерметаллидного соединения на основе моноалюминид никеля NiAl. В результате реакционного взаимодействия расплавленный алюминий вступал в реакцию с порошком никеля и никелевым покрытием, образуя моноалюминид никеля NiAl, как внутри зазоров, так и непосредственно на границе раздела «упрочнитель–матрица».

Полученное изделие состояло из матрицы на основе моноалюминид никеля NiAl, армированной монокристаллическими пластинами из диоксида циркония.

Похожим способом [25] получали слоистый металлический композиционный материал на основе моноалюминид никеля NiAl, армированный монокристаллическими пластинами оксида алюминия Al_2O_3 . Однако в отличие от способа в работе [24] в данном случае перед сборкой объемного жесткого каркаса из оксида алюминия одну часть пластин покрывали слоем матрицеобразующего металла – например, никеля, а остальные пластины покрывали другим слоем матрицеобразующего металла (например, алюминием) для образования требуемой интерметаллидной пары, формирующей интерметаллидную матрицу. Укладку пластин, покрытых разными металлами, в каркас осуществляли в чередующемся порядке, а интерметаллидную матрицу на основе моноалюминид никеля NiAl получали путем их нагрева до температуры, необходимой для образования соответствующего матричного интерметаллидного соединения. На рис. 6 представлена схема сборки монокристаллических пластин в слоистый композиционный материал.

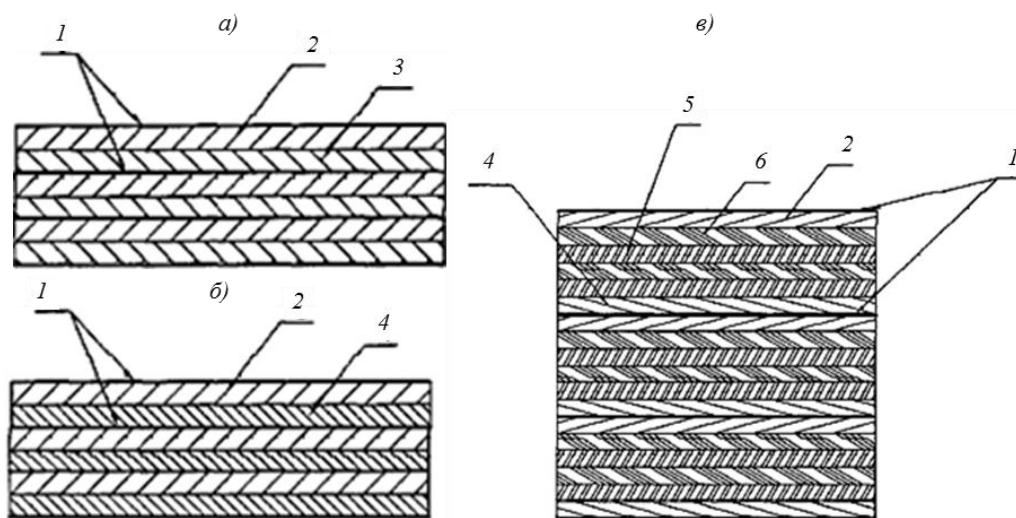


Рис. 6. Схемы сборки (а–в) монокристаллических пластин на основе оксида алюминия:

1 – монокристаллические пластины; 2 – слой алюминия; 3 – слой титана; 4 – слой никеля; 5 – слой алюминиевой фольги; 6 – слой никелевой фольги

Существенным преимуществом способов получения слоистых композиционных материалов, представленных в работах [24, 25], является нанесение покрытия матрицеобразующего металла на монокристаллические пластины до сборки их в объемный жесткий каркас. Последнее обстоятельство способствует улучшению связей на границе раздела «упрочнитель–матрица».

Как показано ранее, известны способы получения слоистых композиционных материалов из предварительно набранной заготовки из нескольких слоев фольги реакционноспособных компонентов методом деформационно-диффузионного твердофазного объединения путем протекания диффузионных процессов образования соответствующего интерметаллидного соединения [26]. Так, в работах [27, 28] получены слоистые композиционные материалы на основе систем Ni–NiAl и Ti–TiAl–Ni–NiAl. При создании слоистого композиционного материала состава Ni–NiAl исходную никелевую фольгу определенной толщины с двух сторон покрывали слоем алюминиевого сплава. Полученные заготовки укладывали в пакет и подвергали процессу холодной штамповки. Затем промежуточные заготовки нагревали до температуры, необходимой для образования интерметаллида на основе моноалюминид никеля NiAl, и выдерживали при этой температуре определенное время под давлением, после чего полученную слоистую заготовку охлаждали до комнатной температуры. Таким же способом получен гибридный композиционный материал на основе системы Ti–TiAl–Ni–NiAl.

Еще один способ получения композиционного материала с матрицей на основе моноалюминид никеля NiAl предложен в работе [29]. В этой работе получен композиционный материал на основе интерметаллидной матрицы, армированный взаимопроникающим каркасом из оксидной керамики по всему объему получаемого материала. Для получения композита вначале смешивали исходную порошковую смесь мелкодисперсного порошка оксидной керамики с гранулами NiAl определенной крупности, затем проводили операцию распылительной сушки, позволяющую зафиксировать однородное распределение в полуфабрикате достаточно крупных и склонных к оседанию частиц на основе NiAl и получить на выходе однородный сыпучий пресс-порошок, способный равномерно заполнить прессуемую форму. После этого проводили операцию формования сырой заготовки из полученной оксидно-интерметаллидной смеси и ее ступенчатый обжиг, обеспечивавший вначале спекание оксидной керамики и формирование керамического каркаса, а затем расплавление моноалюминид никеля NiAl с образованием сплошной сетки интерметаллидного каркаса. Использование сочетания высокоактивного мелкодисперсного порошка оксидной керамики (<1 мкм) и относительно крупных гранул NiAl (20–70 мкм) позволяло достичь опережающего спекания керамической фазы и гарантированного образования связанного керамического каркаса. Данным способом получены композиционные материалы систем NiAl–50% (объемн.) Al_2O_3 , NiAl–50% (объемн.) $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$ и NiAl–60% (объемн.) $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2)$. Полученные композиционные материалы обладали плотностью, не превышающей $4,5 \text{ г/см}^3$. Долговечность при испытании на длительную прочность при температуре 1350°C и напряжении 160 МПа составила >100 ч, а пористость была на уровне $\leq 3\%$ (объемн.).

Заключения

Таким образом, следует отметить, что материалы на основе моноалюминид никеля NiAl возможно получать как с помощью традиционных металлургических методов выплавки, включающих направленную кристаллизацию, выплавку слитков заданного химического состава с их последующей термической и термомеханической обработкой, так и с помощью методов, предусматривающих механическую активацию, пропитку и деформационно-диффузионное твердофазное объединение.

Применительно к процессам направленной кристаллизации и традиционного получения методом выплавки слитков заданного химического состава естественно-композиционных структур на основе β -фазы NiAl необходимо использовать диаграммы состояния с целью формирования оптимальной системы легирования, обеспечивающей требуемую конечную структуру материала и, соответственно, необходимые механические свойства с учетом термической и термомеханической обработок. Все это определяет необходимость проведения комплекса теоретических и практических работ по созданию задела для разработки на основе систем с матрицей NiAl конструкционных материалов, работающих при повышенных температурах как в качестве дисков турбин, так и в качестве лопаток ГТД.

Существенным преимуществом искусственно созданных композиционных материалов является их универсальность, позволяющая, в частности, формировать необходимые искусственные структуры с матрицей на основе различных интерметаллидных соединений, в том числе и NiAl, с заданными свойствами, способных к работе при заданных параметрах температуры и напряжений.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Елютин Е.С. Рений в монокристаллических жаропрочных никелевых сплавах для лопаток газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S5. С. 5–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S5-5-16.
3. Оспенникова О.Г. Тенденции создания жаропрочных никелевых сплавов низкой плотности с поликристаллической и монокристаллической структурой (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2016. №1 (40). С. 3–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-3-19.
4. Бондаренко Ю.А., Базылева О.А., Раевских А.Н., Нарский А.Р. Исследования по созданию новой высокотемпературной жаростойкой матрицы на основе интерметаллидов NiAl–Ni₃Al // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №11 (71). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-3-11.
5. Поварова К.Б., Ломберг Б.С., Филин С.А. и др. Структура и свойства (β + γ)-сплавов системы Ni–Al–Co // Металлы. 1994. №3. С. 1–14.
6. Noebe R.D., Misra A., Gibala R. Plastic flow and fracture of NiAl-based alloys containing a ductile second phase // Iron and Steel Institute of Japan. 1991. Vol. 31. No. 10. P. 1172–1185.
7. Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Чабина Е.Б., Дьячкова Л.А. Фазовые превращения и структура направленно закристаллизованных интерметаллидных сплавов Ni–Al–Re // Металлы. 1994. №3. С. 30–47.
8. Базылева О.А., Туренко Е.Ю., Шестаков А.В. Влияние термической обработки на микроструктуру и механические свойства сплава на основе интерметаллида NiAl // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №9. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-9-2-2.
9. Hubert-Protopopescu M., Hubert H. Aluminium-cobalt-nickel // Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams. Weinheim–N.Y.: VCH Cop., 1991. P. 234–244.
10. Корнилов И.И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 516 с.
11. Корнилов И.И., Минц Р.С. Исследование системы Ni–Cr–NiAl // Неорганическая химия. 1958. Т. III. Вып. 5. С. 699–707.
12. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Развитие технологии направленной кристаллизации литейных высокожаропрочных сплавов с переменным управляемым температурным градиентом // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 24–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-24-38.

13. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Ломберг Б.С. и др. Фазовый состав и структура сплавов на основе NiAl систем Ni–Al–Co–M, где M – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo // *Металлы*. 1996. №3. С. 1–19.
14. Поварова К.Б., Казанская Н.К., Ломберг Б.С., Бондаренко Ю.А., Школьников Д.Ю. Конструкционные жаропрочные ($\beta+\gamma$)-сплавы на основе NiAl с повышенной низкотемпературной пластичностью // *Металлург*. 1996. №5. С. 1–9.
15. Поварова К.Б., Филин С.А., Масленков С.Б. Фазовые равновесия с участием β -фазы в системах Ni–Al–Me (Me – Co, Fe, Mn, Cu) при 900 и 1100°C // *Металлы*. 1993. №1. С. 191–205.
16. Летников М.Н., Ломберг Б.С., Овсепян С.В. Исследование композиций системы Ni–Al–Co при разработке нового жаропрочного деформируемого интерметаллидного сплава // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №10. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.11.2019).
17. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Кучеряев В.В., Розененкова В.А. и др. Термомеханическое поведение интерметаллидных сплавов системы Ni–Al–Co и Ti–Al–Nb при изотермической деформации // *Письма о материалах*. 2016. Т. 6. №3 (23). С. 189–194.
18. Каблов Е.Н., Абузин Ю.А., Шавнев А.А., Ефимочкин И.Ю. Технологическая база для исследования, разработки и производства металлических композиционных материалов // 75 лет. Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2007. М.: ВИАМ, 2007. С. 249–255.
19. Shahzad A., Abuzin Yu., Karashaev M. In situ fabrication of Ni_xAl_x intermetallic reinforcement particles and of Al-matrix composite reinforced with those particles // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. 2017. Vol. 8 (3). P. 211–222.
20. Абузин Ю.А., Карашаев М.М., Соколов Р.А. Саморазогрев механически активированных элементарных металлических порошков // *Успехи современной науки*. 2016. Т. 3. С. 123–128.
21. Абузин Ю.А., Карашаев М.М. Исследование алюмотермических реакций в порошковых системах Nb₂O₅ (WO₃; MoO₃; Fe₂O₃; NiO)–Al после механической активации // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2016. №7 (49). С. 6–9. DOI: 10.18454/IRJ.2016.49.036.
22. Abuzin Yu., Karashaev M.M., Sokolov R.A. Evaluation of Energy Efficiency of the Alumothermic Process of Producing Metal Composite Materials by the Criteria of the Maximum Self-Heating Temperature and the Aggregate State of Oxygen Exchange Reaction Products // *Nanomechanics Science and Technology: An International Journal*. 2015. Vol. 6 (4). P. 299–304.
23. Lurie S., Abuzin Yu., Sokolov R., Karashaev M., Belov P. Experimental and Theoretical Study of Mass Transport during Annealing of Mechanically Activated Composite Granules of Ni–Al System // *International Journal of Engineering and Innovative Technology*. 2014. Vol. 4. Iss. 5. P. 194–200.
24. Способ получения изделия из металлического композиционного материала: пат. 2283726 С1 Рос. Федерация; заявл. 17.02.05; опубл. 20.09.06.
25. Способ получения изделия из металлического композиционного материала: пат. 2283727 С1 Рос. Федерация; заявл. 17.02.05; опубл. 20.09.06.
26. Краснов Е.И., Штейнберг А.С., Шавнев А.А., Березовский В.В. Исследование слоистого металлического композиционного материала системы Ti–TiAl₃ // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3. С. 16–19.
27. Способ получения композиционного материала: пат. 2394665 С1 Рос. Федерация; заявл. 31.03.09; публ. 20.07.10.
28. Жабин А.Н., Серпова В.М., Гришина О.И., Шавнев А.А. Исследование формирования фазового состава матрицеобразующего алюминидного сплава для высокотемпературных металлических композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №2 (41). С. 18–21. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-18-21.
29. Способ получения изделия из жаропрочного композиционного материала: пат. 2346997 С2 Рос. Федерация; заявл. 15.11.06; опубл. 20.02.09.

УДК 678.747.2

*М.И. Валеева¹, И.В. Зеленина¹, М.А. Жаринов¹, К.Р. Ахмадиева¹***МИРОВОЙ РЫНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ УГЛЕПЛАСТИКОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79

Представлен обзор научно-технической информации в области высокотемпературных углепластиков на основе промышленно выпускаемых в настоящее время термореактивных связующих с имидными циклами и непрерывных углеродных армирующих наполнителей: сравнительные сведения по ассортименту и свойствам материалов различных производителей, преимущества и недостатки, направления применения, обзор разработок и перспектив развития работ в области высокотемпературных углепластиков во ФГУП «ВИАМ».

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы (ПКМ), связующие для термостойких ПКМ, бисмалеинимидные и полиимидные связующие, углеродные волокна, высокотемпературные углепластики.

*M.I. Valueva¹, I.V. Zelenina¹, M.A. Zharinov¹, K.R. Akhmadieva¹***WORLD MARKET OF HIGH TEMPERATURE POLYIMIDE CARBON PLASTIC (review)**

The article provides an overview of scientific and technical information in the field of high-temperature carbon plastics based on currently manufactured thermosetting binders with imide cycles and continuous carbon reinforcing fillers: comparative information on the assortment and properties of materials from various manufacturers, advantages and disadvantages, directions of application, an overview of developments and prospects for the development of work in the field of high-temperature carbon plastics at FSUE «VIAM».

Keywords: polymer composite materials, binders for heat-resistant polymer composite materials, bismaleimide and polyimide binders, carbon fibers, high-temperature CFRP.

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

Создание нового поколения материалов и технологических решений предполагает реализацию полного «жизненного» цикла материала – от получения исходных компонентов до эксплуатации в конечных продуктах, обеспечивая исполнение принципа неразрывности материала, технологии и конструкции [1–3].

Проектирование современных конкурентоспособных изделий с повышенной весовой эффективностью при обеспечении требуемого уровня упруго-прочностных характеристик невозможно без применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) – рис. 1 [4–6]. При этом выбор компонентов и технологии получения ПКМ осуществляется с максимальным учетом возможных внешних воздействий на материал (физических, механических, эксплуатационных) в конструкции изделия [7].

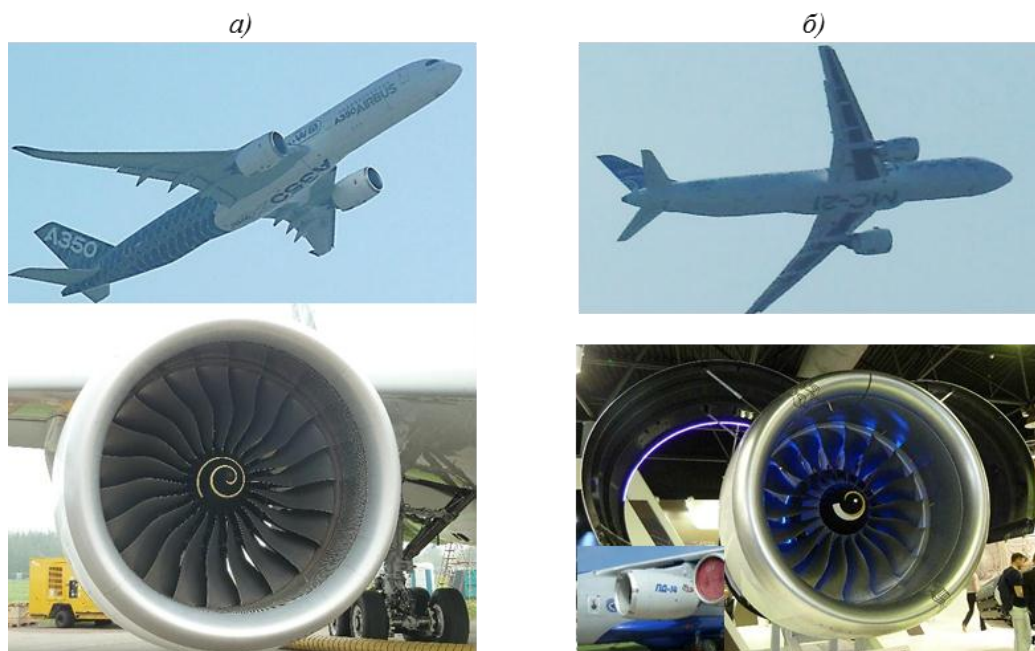


Рис. 1. Самолеты Airbus A350 (а) и MC-21 (б), представленные на Международном авиационно-космическом салоне МАКС-2019 в г. Жуковский, в конструкции которых использовано до 60% композиционных материалов

Преимущественное влияние на полноту реализации механических свойств ПКМ в конструкции изделия оказывает армирующий наполнитель, выбранный с учетом вида предполагаемых нагрузок и направления их воздействия. Широкое применение в составе ПКМ, в том числе для высоконагруженных элементов конструкций, благодаря сочетанию высокой прочности, химической и термической стойкости, электропроводности и низкой плотности, находят углеродные волокна [8–10].

Помимо успешно применяемых в составе высоконагруженных деталей летательных аппаратов высокопрочных углепластиков, рассчитанных на рабочую температуру до 120–150°C, становится необходимой разработка ПКМ для теплонагруженных элементов конструкций авиационно-космической техники нового поколения – перспективных двигателей, планеров самолетов (в том числе сверхзвуковых и самолетов с малой радиолокационной заметностью), элементов воздушно-космических систем [11, 12]. Такие материалы должны обеспечивать сохранение показателей упруго-прочностных свойств при воздействии повышенных температур эксплуатации.

Для создания высокотемпературных ПКМ используют полимерные матрицы гетероциклического строения, обеспечивающие стойкость к воздействию температур >200°C, наиболее распространенными классами которых являются бензоксазины, циановые эфиры, бисмалеинимиды, полиимиды, фталонитрилы [11–18].

В данной статье представлен обзор выпускаемых высокотемпературных углепластиков и их характеристик на основе бисмалеинимидных и полиимидных связующих.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Экономические тенденции в области высокотемпературных ПКМ

Высокотемпературные пластики относятся к категории специальных пластмасс, обеспечивающих высокую стабильность и сохранение механических свойств при повышенных температурах эксплуатации. В настоящее время их доля на мировом рынке пластмасс составляет ~1%. Однако в течение последних лет наблюдается активное динамичное развитие данного направления. Основными факторами, способствующими росту рынка высокотемпературных материалов, являются растущий спрос в аэрокосмической и автомобильной промышленности, необходимость замены традиционных материалов, а также значительное улучшение экономических условий, позволяющее внедрять данные материалы, характеризующиеся достаточно высокой стоимостью [14].

Стоимость производства ПКМ зависит от выбранных сырьевых ресурсов – основных (армирующий наполнитель, компоненты полимерного связующего) и вспомогательных материалов, технологической оснастки, аппаратного оформления процесса и может существенно отличаться в зависимости от способа формования – например, автоклавное, прессовое формование или метод RTM (пропитка под давлением) [15]. Применение препреговой технологии является предпочтительным вариантом изготовления ответственных деталей конструкции, обеспечивая стабильность свойств материала, гибкость в ориентации волокон, низкую пористость и простоту применения для изготовления деталей сложных форм [16].

Следует отметить, что, как правило, крупные компании-производители не ограничиваются только производством узлов и деталей из ПКМ, а реализуют всю технологическую цепочку – от разработки связующих и ПКМ на их основе до внедрения разработок в производство.

Большую роль в конечной стоимости ПКМ играет объем выпускаемой продукции. На рис. 2 представлено примерное соотношение составляющих стоимости производства ПКМ в зависимости от его объемов.

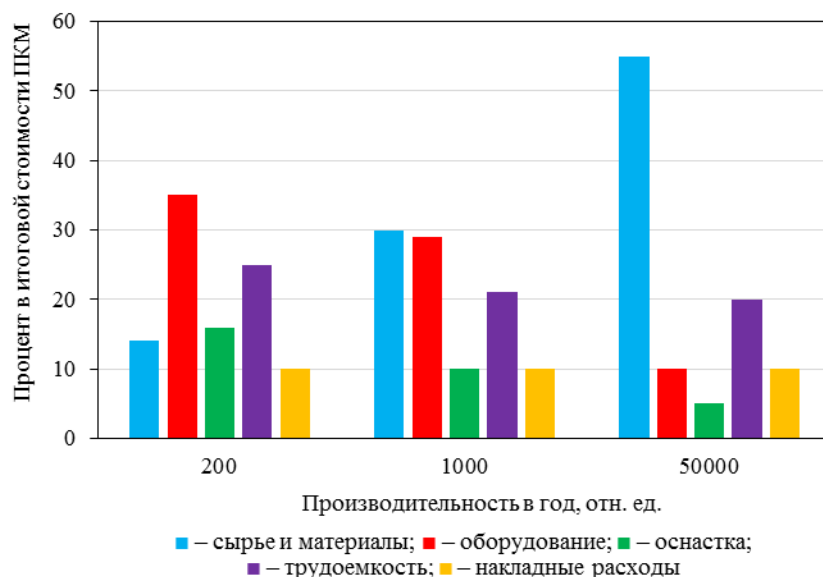


Рис. 2. Соотношение составляющих стоимости полимерных композиционных материалов (ПКМ) в зависимости от объемов производства [15]

Стоимость связующих, используемых для производства высокотемпературных ПКМ, различна. Так, если стоимость (в ценах 2019 г.) цианэфирных связующих, применяемых для изготовления ПКМ на рабочую температуру до 200°C, составляет более

40 £/кг (от 3400 руб./кг), то стоимость бисмалеинимидных связующих (до 230–250°C) составляет более 50 £/кг (от 4250 руб./кг), полиимидных (до 300°C) – более 80 £/кг (от 6800 руб./кг) [19].

Следует отметить, что для получения высокотемпературных ПКМ на рабочую температуру до 320–400°C требуются соответствующие высокотемпературные расходные материалы – вакуумные и разделительные пленки, дренажные материалы, герметизирующие жгуты, липкие ленты, материалы для оснастки и т. д. [20]. Основными производителями таких вспомогательных материалов являются такие компании, как Stevik (Франция), Diatex (Франция), Solvay (Pacific Coast Composites, США), Airtech Advanced Materials Group (США, Великобритания, Китай, Люксембург), а стоимость их составляет от 400 до 2000 руб. за единицу продукции.

Азиатско-Тихоокеанский регион занимает лидирующие позиции и является крупным рынком для высокотемпературных пластиков – в 2014 г. на его долю приходилось 46,7% мирового спроса. Развитие автомобильной и аэрокосмической промышленности способствует перемещению производственных центров из западных регионов в Азию. Тихоокеанский регион является основной движущей силой рынка высокотемпературных материалов в Азиатско-Тихоокеанском регионе. Основным фактором роста рынка таких материалов в Северной Америке является интенсивное развитие аэрокосмической промышленности в регионе, тогда как в Западной Европе основной потребитель – автомобильная промышленность. Наиболее крупными участниками мирового рынка высокотемпературных материалов являются такие компании, как Solvay S.A. (Бельгия), SABIC Innovative Plastics (Саудовская Аравия), E. I. du Pont de Nemours and Company (США), Celanese Corporation (США), Victrex plc. (Великобритания) [14].

Ожидается, что в 2019 г. рынок высокотемпературных пластмасс достигнет величины 13317,95 млн долларов, а производственные мощности высокотемпературных пластиков, согласно прогнозам, достигнут в 2019 г. 803,55 тыс. т, при этом среднегодовой темп роста в период с 2014 по 2019 г. составит 6,2% [14].

Одной из основных областей применения высокотемпературных материалов является производство авиационных двигателей. Около 50% ПКМ, применяемых в конструкциях современных самолетов, являются высокотемпературными (F-35, фирма Lockheed Martin, США). Ключевые стратегические решения для достижения конкурентного преимущества на рынке – разработка недорогих высокотемпературных композитных смол, получаемых с помощью простых производственных процессов, снижение эксплуатационных расходов, а также формирование стратегических альянсов [16]. На европейском рынке рост спроса на высокотемпературные композитные смолы стимулируется компаниями Dassault Aviation, BAE Systems и Airbus Group [16].

Производственная цепочка высокотемпературных ПКМ включает поставщиков сырья и мономеров, производителей полимерных связующих, изготовителей препрегов, узлов и деталей для изделий авиационной техники. Основными производителями связующих для высокотемпературных ПКМ являются компании Solvay S.A. (США), TenCate Advanced Composites (Toray), Lonza Group, Hexcel Corporation, Renegade Materials Corporation (Maverick Corporation) [16].

На период до 2023 года прогнозируется стабильный темп роста рынка высокотемпературных полимерных связующих и достижение к этому времени объема рынка 168,3 млн долларов [16].

Основные зарубежные производители бисмалеинимидных углепластиков

Бисмалеинимидные (БМИ) связующие обеспечивают получение ПКМ с высоким уровнем прочностных свойств и находят широкое применение из-за сравнительно невысокой стоимости и простоты переработки: могут перерабатываться в ПКМ как традиционным автоклавным методом по препреговой технологии, так и методом RTM (пропитка под давлением). Применение бисмалеинимидных связующих в составе углепластиков обеспечивает работоспособность конструкционных ПКМ в диапазоне температур до 250°C.

Классификация наиболее распространенных бисмалеинимидных связующих подразумевает разделение на три поколения БМИ-составов:

- первое поколение – бисмалеинимиды, отверждаемые аминами и аминогидразидами (связующие марок Kerimid 601, M751, H795, C795, 795E);
- второе поколение – отверждаемые аллильными соединениями (связующие марок Matrimid 5292, RD 85-101, Compimid 65FWR);
- третье поколение – модифицированные эластомерными материалами (связующие марок Disbimid, RX 93-53-1).

Несмотря на то что БМИ-связующие достаточно хорошо освоены промышленностью для выпуска изделий из термостойких ПКМ, существует ряд недостатков, присущих данному классу полимерных матриц. Так, БМИ-связующие первого поколения характеризуются высоким уровнем водопоглощения (для марки Kerimid 601 – около 4,5%) и низким уровнем трещиностойкости ($G_{1c}=50\text{--}250$ Дж/м²). Для устранения данных недостатков разработаны БМИ-связующие второго и третьего поколения, характеризующиеся повышенным уровнем физико-механических свойств – в частности, увеличенной трещиностойкостью (G_{1c} – до 1000 Дж/м²) [11, 13].

Примером первого применения бисмалеинимидных связующих в авиационной промышленности является истребитель F-22 (США), на 24% состоящий из ПКМ. Из бисмалеинимидных ПКМ выполнены элементы конструкции военно-транспортного самолета C-17 (задняя створка обтекателя) и вертолета Bell429 (конструкции хвостового оперения), а также капот реверса тяги и каналы предварительного охлаждения самолетов фирмы Airbus [21].

Фирмой Cytec Solvay Group (США) представлены бисмалеинимидные связующие Cycom[®]5250-4 и Cycom[®]5250-4RTM, позволяющие получать углепластики как по препреговой (препреги марок Cycom[®]5250-4/IM7-6K-5HS, Cycom[®]5250-4/IM7, Cycom[®]5250-4/G40-800 и т. п.), так и по беспрепреговой технологии.

Фирмой Hexcel (США) [22] выпускаются бисмалеинимидные связующие марок HexPly[®]F650 и HexPly[®]F652 для изделий, эксплуатируемых при температурах до 232–288°C, получаемых на основе наполнителей из углеродного волокна T-300 (3K или 6K).

Бисмалеинимидные препреги Tenax[®] (фирма Teijin, Япония) артикулов 301 и 304 отверждаются при температурах 180–270°C; артикулов 331 и 332 – при 180°C. Данные материалы характеризуются высокой трещиностойкостью [23] и температурой стеклования 280°C [24].

Фирмой Evonik (Германия) разработано семейство бисмалеинимидных связующих Compimide[®] на основе различных исходных компонентов на рабочую температуру ПКМ – до 250°C [25], компания также производит мономеры для синтеза бисмалеинимидных связующих.

В табл. 1 представлены сравнительные данные по свойствам бисмалеинимидных углепластиков различных производителей.

Таблица 1

**Физико-механические свойства (при температуре 20°C) углепластиков
на основе бисмаленимидных связующих зарубежных производителей**

Свойства	Значения свойств углепластиков фирм-производителей			
	Cytac Solvay Group (США)			Hexcel (США)
	Cycom [®] 5250-4/IM7	Cycom [®] 5250-4/ IM7-6K-5HS	Cycom [®] 5250-4RTM/ IM7-6K-4HS	HexPly [®] F650
Рабочая температура, °C	232	204	177	232–288
Прочность при растяжении [0°], МПа	2618	–	–	592
Модуль упругости при растяжении [0°], ГПа	162	81	–	–
Прочность при сжатии [0°], МПа	1206	–	–	535
Прочность при межслойном сдвиге [0°], МПа	139	–	82,8	–

Основные зарубежные производители полиимидных углепластиков

Мировой рынок полиимидных материалов географически разделен на Азиатско-Тихоокеанский регион, Северную и Южную Америку, Европу, Ближний Восток и Северную Африку. При этом Азиатско-Тихоокеанский регион опережает другие регионы по объему рынка, а в связи с ростом урбанизации отмечается повышение показателей в таких странах, как Индия и Китай. Второй по величине – рынок Северной Америки, третий – Европы. Основными производителями полиимидных материалов за рубежом являются компании DuPont-Toray (Япония), Kaneka Corporation (Япония), Ube Industries (Япония), Arakawa Chemicals Industries Inc. (Япония), Taimide Tech Inc. (Тайвань), Shinmax Technology Ltd (Тайвань), SKC Kolon PI (Южная Корея) и FLEXcon Company Inc. (США) [26].

Наиболее распространенные в промышленности полиимидные связующие условно можно разделить на три типа:

- имидообразующая смесь компонентов, при отверждении образующая полиимид линейного строения;
- имидообразующая смесь компонентов с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующая полиимиды сетчатого строения (PMR-составы);
- циклизованные олигоимиды с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении образующие полиимиды сетчатого строения (PETI-полиимиды).

Большинство применяемых в настоящее время фирмами Pratt & Whitney и General Electric полиимидных полимерных матриц относятся ко второму типу связующих и представляют собой модификации связующего марки PMR-15 (NASA, США) [27]. Высокая теплостойкость полиимидов связана с высокой жесткостью циклоцепных макромолекул и сильным межмолекулярным взаимодействием, высокая термостойкость – с упрочнением связей за счет эффектов сопряжения [11].

Фирмой Cytac Solvay Group (США) [28] выпускаются высокотемпературные полиимидные связующие серии AVIMID, устойчивые к воздействию температур от 260–288°C (AVIMID[®]R с температурой стеклования 305°C) до 277–316°C (AVIMID[®]RB с температурой стеклования 340°C), на основе которых в сочетании с равнопрочными и однопосланными углеродными наполнителями на основе углеродных волокон T650-35 (12K), а также на основе полиимидного связующего Cycom[®]2237 с температурой стеклования 338°C, армированных углеродным наполнителем (T650-35), получают ПКМ для применения в конструкциях авиационных двигателей.

Связующее AVIMID[®]R – высокотемпературная полиимидная смола с температурой стеклования 305°C, предназначено для ПКМ с рабочей температурой до 288°C

(в сухом состоянии) и до 260°C (во влагонасыщенном состоянии), с высокой термоокислительной стабильностью, устойчивостью к авиационным жидкостям, демонстрирующих небольшое микрорастрескивание при термоциклировании. Связующее AVIMID® R используется для получения ПКМ методами автоклавного или прессового формования с конечной температурой формования 360°C. Более термостойкая полиимидная смола AVIMID® RB характеризуется температурой стеклования 340°C, рабочими температурами ПКМ на ее основе до 316°C (в сухом состоянии) и до 277°C (после влагонасыщения).

Связующее Sycor® 2237 – модификация связующего PMR-15, предназначено для получения ПКМ с пониженной пористостью, с сохранением свойств в диапазоне температур 260–288°C (влагонасыщенное и сухое состояние). Переработка может проводиться методами автоклавного, вакуумного или прессового формования с конечной температурой 316°C. Рекомендуются для изготовления таких элементов конструкций реактивного двигателя, как обводные каналы, крышки коробки передач, вентиляционные трубы, статор вентилятора, лопастные узлы, сопловые клапаны, сердечники, сепараторы, подшипники.

В качестве армирующих наполнителей высокотемпературных углепластиков используются, как правило, углеродные волокна со стандартным модулем упругости 200–230 ГПа – типа T300-3K, T650-12K. Увеличению жесткости материалов при сохранении достаточно высоких прочностных характеристик может способствовать применение армирующих наполнителей на основе среднемодульных волокон с модулем упругости 275–320 ГПа.

Фирмой Maverick Corporation (США) [29] выпускаются высокотемпературные полиимидные связующие марок MVK. Углепластики на основе данных связующих и углеродных волокон T650-35 предназначены для работы в интервале температур 204–288°C. Модификациями связующего PMR-15 производства фирмы Maverick Corporation являются марки MVK-16® и MVK-14 Freeform®. Данные связующие перерабатываются по технологиям автоклавного или прессового формования с получением ПКМ на рабочую температуру до 288°C (в сухом состоянии) и до 204°C (в увлажненном состоянии) – для MVK-16® и до 316 и 204°C соответственно – для MVK-14®.

Связующее MVK-10® предназначено для переработки по RTM-технологии и позволяет получать ПКМ с эксплуатационными свойствами до 288°C: температура стеклования углепластика на основе углеродной ткани из волокна T650-35 в сухом состоянии составляет 305°C, в увлажненном 250°C, после теплового старения в течение 1000 ч при 260°C температура стеклования составляет 310°C. Связующее марки J1® (фирма Maverick Corporation) предназначено также для переработки по RTM-технологии и позволяет изготавливать ПКМ с эксплуатационными свойствами до температуры 371°C.

В настоящее время достаточно большое распространение получили циклизованные PETI-полиимиды благодаря возможности применения безавтоклавных технологий переработки (RTM, RFI и т. д.), а также за счет высокого уровня механических свойств ПКМ на их основе. Так, полиимидные связующие марок PETI производства фирмы UBE Industries, Ltd (Япония) [30]: PETI-330, PETI-340M и PETI-365E – предназначены для получения углепластиков (на основе углеродных наполнителей T650-35, Tenax IMS60 24K, T800-12K и др.) для эксплуатации при температурах до 330°C. В зависимости от марки связующие PETI могут перерабатываться по препреговой, RTM- или RFI-технологиям.

Полиимидное связующее Neximid MHT-R компании Nexam Chemical (Швеция) с температурой стеклования >420°C представляет собой PETI-полиимид, содержащий не только концевые реакционноспособные группы, но и этинильные группы в основной цепи олигомера. Данное связующее предназначено для переработки по технологии RTM [31]. Компания Nexam Chemical была основана в 2009 г., разрабатывает, производит и занимается продажей не только связующих, но и целого ряда мономеров

(Neximid[®] 100 (PEPA), Neximid[®] 200 (EPA), Neximid[®] 300 (PETA), Neximid[®] 400 (EBPA), Neximid[®] 500 (MEPA)) для синтеза полиимидных термореактивных связующих [31–34].

Следует отметить, что указанные максимальные значения рабочих температур для углепластиков на основе полиимидных связующих (288°C – для связующих AVIMID[®]R и MVK, 316°C – для связующих AVIMID[®]RB, 330°C – для связующих марок PETI) относятся к материалу в сухом состоянии, тогда как рекомендуемые температуры эксплуатации материалов в увлажненном состоянии могут быть существенно ниже – на 25–84°C.

Фирмой TenCate Advance Composites (в настоящее время – Toray Advance Composites) (США) выпускается практически весь спектр ПКМ для изделий авиационной и аэрокосмической техники с широким диапазоном рабочих температур – от 80 до 320°C [35–37]. Стандартный полиимидный материал TenCate RS-51 (на основе связующего AFRPE-4) характеризуется температурой стеклования 366°C, бисмалеинимидный материал RS-8HT: 310°C, цианэфирный материал TC420: 176 или 348°C (в случае постотверждения при 260°C). Еще большей термостойкостью обладает полиимидное связующее марки 900HT с температурой стеклования 454°C и препрег TC890 на его основе, конечная температура формования составляет 316°C, постотверждения 371°C. Высокотемпературные материалы фирмы TenCate используются в качестве теплозащитных экранов и системы теплозащиты авиационных двигателей, заменяя титан для снижения массы. На передней части реактивного двигателя ламинаты фирмы TenCate Cetex[®] с микроперфорацией поглощают высокие звуки турбинного двигателя; на гондole двигателя высокотемпературные термореактивные материалы фирмы TenCate в сочетании с эпоксидными ПКМ служат техническими решениями для реверсоров тяги, опор двигателей и кожухов гондол.

Сравнительные данные по свойствам полиимидных углепластиков зарубежных производителей представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства (при температуре 20°C) термостойких углепластиков на основе полиимидных связующих зарубежных производителей

Торговая марка, наполнитель (схема укладки)	Рабочая температура, °C	Прочность при растяжении [0°], МПа	Модуль упругости при растяжении [0°], ГПа	Прочность при сжатии [0°], МПа	Прочность при межслойном сдвиге, МПа
Фирма Cytec Solvay Group (США)					
AVIMID [®] R/T650-35 (12K), 8HS ([90°/0°] _{4S})	260–280	868	60,2	815	–
AVIMID [®] RB/T650-35, 8HS ([90°/0°] _{4S})	277–316	744	71,5	796	84*
Sycom [®] 2237/T650-35, 8HS	260–288	951	71,7	799	–
Фирма Maverick Corporation (США)					
MVK-10 [®] /T650 ([–45°/45°/90°/0°] _{2S})	До 288	607	44	452	49
MVK-16 [®] /T650-35 (12K), 8HS	204–288	876–910	67,6–71,7	621–689	–
MVK-14 [®] /T650-35 (12K), 8HS	304–316	827	61,4	–	–
Фирма TenCate (США)					
TC-890, 900HT/T650-35, 8HS	До 343	765	70,3	644	–
RS-51, AFRPE-4/T650	До 316	1445	117	865	–
Фирма Nexam Chemical (Швеция)					
Neximid MHT-R/T650-35, 8HS ([–45°/45°/90°/0°] _{2S})	До 360	488	45	393	41
Фирма UBE Industries, Ltd (Япония)					
PETI-330, T650-8HS ([90°/0°] _{4S})	До 330	834	43,6	–	46

* Данные приведены для укладки [–45°/45°]_{2S}.

Разработки российских производителей ПКМ в области бисмалеинимидных и полиимидных углепластиков

В России разработками в области полиимидных материалов активно занимаются с середины 1970-х гг. За это время разработан ряд как бисмалеинимидных связующих (ТП-88, ИД-91, ПИК-250), так и полиимидных связующих (АПИ-1,2,3, СП-97) и ПКМ на их основе. Эти материалы широко известны и подробно описаны в работах [11, 13, 38–40].

АО «Институт пластмасс» [41] выпускает растворные полиимидные связующие СП-97С, СП-97ВК и СП-76А, используемые для изготовления угле- и стеклопластиков, а также связующее марки СБМИ-2 на основе производных малеинида.

ООО «Суперпласт» также занимается разработками термостойких материалов. Растворное полиимидное связующее марки ПРИС (является аналогом связующего PMR-15) используется для получения композиционных материалов, обладающих высокими физико-механическими показателями и высокой термостойкостью, может быть переработано методом автоклавного или безавтоклавного формования. Выпускаются также термостойкие, трудногорючие полиимидные пресс-материалы марок ПИ-ПР-20 и ПИ-ПР-40 с температурой длительной эксплуатации 280°C [11, 42, 43].

Из числа разработанных за последнее время материалов можно отметить углепластики на рабочую температуру до 250°C на основе бисмалеинимидных связующих: БМИ-3 (АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»), SB332, SB270 и ПСБ250 (АО «ИНУМит») [38–40, 44–46]. Связующее SB332 разработано для получения изделий методами вакуумной инфузии или RTM. Углепластики на основе связующих БМИ-3, SB270 и ПСБ250 изготавливают по препреговой технологии методом автоклавного или прессового формования.

Представляет интерес исследование по модифицированию полиимидных связующих углеродными наноконусами (смесь наноконусов, нанодисков и сажи), описанное в работе [47], с применением порошкового полиимидного связующего ИДА (ИмидДи-Ацетильный) разработки ИВС РАН; для получения углепластиков использовалась ткань ЭЛУР П-0,08.

ФГУП «ВИАМ» также обладает многолетним опытом по созданию композиционных материалов – в частности, высокотемпературных конструкционных углепластиков на основе термостойких термореактивных связующих:

- на основе бисмалеинимидного связующего ПАИС-104 и углеродной ленты ЭЛУР разработан углепластик марки КМУ-8 с максимальной рабочей температурой 250°C;
- на основе растворного полиимидного связующего СП-97к (модификация связующего СП-97с производства АО «Институт пластмасс») разработаны углепластики марок КМУ-2ЛП и ВКУ-21, предназначенные для работы при температурах до 300°C.

В связи с повышением требований, предъявляемых к материалам, предполагаемым к применению в новейших изделиях авиационной техники, возникает необходимость в качественном улучшении как самих материалов (например, снижение пористости по сравнению с материалами на основе связующего СП-97к), так и в повышении технологичности процессов их получения и переработки. Для решения этих задач во ФГУП «ВИАМ» разрабатывают новые высокотемпературные связующие и ПКМ на их основе.

Исследования специалистов ФГУП «ВИАМ» [48, 49] по разработке экспериментальных образцов связующих с использованием компонентов серии Compimide® показали возможность изготовления бисмалеинимидного связующего и углепластика (ткань фирмы «Порше» арт. 4750) на его основе с повышенной устойчивостью к воздействию

влаги: после 1 мес экспозиции при температуре 60°C и влажности 85% сохранение свойств от исходных значений при температуре испытаний 220°C составило 80%.

Во ФГУП «ВИАМ» разработано термостойкое термореактивное полиимидное связующее марки ВС-51 для получения препрегов ПКМ (на рабочую температуру до 300°C) как из раствора, так и с использованием расплавного метода [50, 51]. Температура стеклования углепластика на основе полиимидного связующего ВС-51 и углеродной ткани марки ВТкУ-2.200 (ФГУП «ВИАМ») составляет 360–370°C [12, 51].

Обсуждение и заключения

Одной из основных тенденций развития современного материаловедения является увеличение доли ПКМ в конструкциях перспективных изделий аэрокосмической техники. В частности, это достигается увеличением рабочей температуры ПКМ, что позволяет внедрять данные материалы в теплонагруженные элементы конструкций.

Основными требованиями при создании нового поколения ПКМ являются высокая прочность, пониженные пористость и влагопоглощение, обеспечение высокого уровня сохранения свойств в максимально широком диапазоне рабочих температур.

В мире для реализации в ПКМ рабочих температур 250–350°C используется широкий спектр полимерных термостойких термореактивных связующих, наиболее применяемые из которых – бисмалеинимидные, полиимидные, фталонитрильные. Достаточно широкая номенклатура выпускаемых термостойких материалов позволяет применять различные технологии переработки и реализовывать широкий спектр свойств в конечных изделиях. В связи с этим наблюдается стабильный рост мирового рынка высокотемпературных материалов.

Необходимо отметить, что несмотря на существующие успехи, на территории Российской Федерации необходимо создание новых связующих и термостойких ПКМ на их основе, соответствующих последним зарубежным разработкам.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. УрО РАН, 2016. С. 25–26.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
5. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
7. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
8. Валуева М.И., Гуляев И.Н. Углеродные волокна и углепластики: история, современность и перспективы развития. Обзор // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №11. С. 2–8.

9. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
10. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 379–387. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.
11. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
12. Валуева М.И., Зеленина И.В., Ахмадиева К.Р., Жаринов М.А., Хасков М.А. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области высокотемпературных углепластиков: направления и перспективы // *Материалы IV Всерос. конф. «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» (г. Москва, 28 июня 2018 г.)*. М.: ВИАМ, 2018. С. 71–76. 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
13. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
14. High temperature plastics market by type (polysulfones, polyimides, polyphenylene sulfide, fluoropolymers, and others), by end-use industries (electrical & electronic, transportation, industrial, medical, and others) – Global trends & forecast to 2019 // *MarketsandMarkets™* [официальный сайт]. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/high-temperature-plastics-market-1192.html> (дата обращения: 17.11.2019).
15. Shama Rao N., Simha T.G.A., Rao K.P., Ravi Kumar G.V.V. Carbon composites are becoming competitive and cost effective // *Infosys Limited* [официальный сайт]. URL: <https://www.infosys.com/engineering-services/white-papers/documents/carbon-composites-cost-effective.pdf> (дата обращения: 17.11.2019).
16. High temperature resins market by resin type (BMI, cyanate ester, polyimide, thermoplastics, and others), by end-use industry type (aerospace & defense, transportation, and others), by manufacturing process type (prepreg layup, RTM, and others), and by region (North America, Europe, Asia-Pacific, and Rest the World), trend, forecast, competitive analysis, and growth opportunity: 2018–2023 // *MarketResearch* [официальный сайт]. URL: <https://www.marketresearch.com/Stratview-Research-v4143/High-Temperature-Composite-Resins-Resin-11797958/> (дата обращения: 17.11.2019).
17. Курносов А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. Полимерные композиционные материалы на основе термореактивных полиимидных связующих // *Вопросы материаловедения*. 2016. №4. С. 50–62.
18. Кузнецов А.А., Семенова Г.К. Перспективные высокотемпературные термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов // *Российский химический журнал*. 2010. Т. 53. №4. С. 86–96.
19. Other resins // *NetComposites*. URL: <https://netcomposites.com/guide/resin-systems/other-resins/> (дата обращения: 17.11.2019).
20. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе // *Полимерные материалы*. 2005. №8. С. 23–26.
21. Fisher G. High temperature and toughened bismaleimide composite materials for aeronautics. Materials. Université de Lyon, 2015 // *HAL archives-ouvertes* [официальный сайт]. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01299359> (дата обращения: 17.11.2019).
22. Препреги и смолы // *Hexcel Corporation* [официальный сайт]. URL: <http://www.hexcel.com/> (дата обращения: 17.11.2019).
23. Препреги Tenax® // *Teijin Carbon Europe GmbH* [официальный сайт]. URL: <https://www.tejincarbon.com/ru/produkcija/kompozity-tenaxr/tenaxr-prepreg> (дата обращения: 17.11.2019).

24. Teijin developes highly heat- and impact-resistant prepreg as carbon fiber intermediate material for aerospace applications // Teijin Limited [офиц. сайт]. URL: https://www.teijin.com/news/2019/20190304_3521.html (дата обращения: 17.11.2019).
25. Evonik for composites // Evonik Industries AG [офиц. сайт]. URL: <https://www.rohacell.com/sites/lists/RE/DocumentsHP/Evonik-for-composites-EN.pdf> (дата обращения: 17.11.2019).
26. Global polyimides market // Market Litmus [офиц. сайт]. URL: <https://marketlitmus.com/report-store/chemicals-and-materials/resins-and-polymers/global-polyimides-market/> (дата обращения: 17.11.2019).
27. Yang S.-Y. Advance polyimide materials: synthesis, characterization, and applications. 1st ed. Elsevier, 2018. 498 p.
28. Products // Solvay [офиц. сайт]. URL: <https://www.solvay.com/en> (дата обращения: 17.11.2019).
29. Products // Maverick Corp. [офиц. сайт]. URL: <http://www.maverickcorp.com/> (дата обращения: 17.11.2019).
30. Products // Ube Industries, Ltd [офиц. сайт]. URL: <http://www.upilex.jp/> (дата обращения: 17.11.2019).
31. Products // Nexam Chemical AB [офиц. сайт]. URL: <http://www.nexamchemical.com/products/> (дата обращения: 17.11.2019).
32. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization // Journal of Composite Materials. 2018. Vol. 52. No. 2. P. 261–274.
33. Fernberg P., Gong G., Mannberg P. Processing and properties of new polyimide composites with high temperature ability // ECCM16 – 16th European Conference on Composite Materials (Seville, Spain. June 22–26, 2014). URL: <http://www.escm.eu.org/eccm16/assets/0600.pdf> (дата обращения: 17.11.2019).
34. Publications // Swerea AB. URL: <https://www.swerea.se/> (дата обращения: 17.11.2019).
35. TenCate Corporate // Koninklijke Ten Cate bv [офиц. сайт]. URL: <https://www.tencate.com/en/> (дата обращения: 17.11.2019).
36. Product TC890 // Toray Advanced Composites [офиц. сайт]. URL: <https://www.toraytac.com/product-explorer/products/mhdR/TC890> (дата обращения: 17.11.2019).
37. Whitley K.S., Collins T.J. Mechanical Properties of T650-35/AFR-PE-4 at Elevated Temperatures for Lightweight Aeroshell Designs // NASA Langley Research Center [офиц. сайт]. URL: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20060013437> 2018-02-25T20:16:46+00:00Z (дата обращения: 17.11.2019).
38. Русланцев А.Н., Думанский А.М., Портнова Я.М. Модуль ползучести углепластика БМИ-3/3692 на основе равнопрочной ткани // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 5–7 окт. 2016 г.). Обнинск: ОНПП «Технология», 2017. С. 128–130.
39. Волков Д.А., Попов А.Г., Осауленко А.В., Петрова О.Л., Литицкая В.А., Хандорина Е.А. Исследование влияния технологических факторов и конфигурации образцов на значение предела прочности при сжатии углепластика на основе препрега БМИ-3/3692 // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 5–7 окт. 2016 г.). Обнинск: ОНПП «Технология», 2017. С. 168–170.
40. Ворвуль С.В., Мосиук В.Н., Томчани О.В. Подбор режимов дополнительной термообработки связующего БМИ-3 методом ДМА // Тез. докл. XXI Междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 5–7 окт. 2016 г.). Обнинск: ОНПП «Технология», 2017. С. 178–181.
41. Продукция // Институт пластмасс [офиц. сайт]. URL: <https://www.instplast.ru/> (дата обращения: 17.11.2019).

42. Полиимидное связующее ПРИС // Суперпласт [офиц. сайт]. URL: <http://superplast.ru/pris> (дата обращения: 17.11.2019).
43. Полимерные связующие для композиционных материалов компании производства ООО «Суперпласт» // Суперпласт [офиц. сайт]. URL: http://dubna-oez.ru/images/data/gallery/299_3057_06_Sal_nikov_A.A._Polimernie_svyazuyuschie_dlya_kompozitsionnih_materialov_proizvodstva_OOO_%ABSUPERPLAST%BB.pdf (дата обращения: 17.11.2019).
44. Связующие для ПКМ // ОНПП «Технология» [офиц. сайт]. URL: <https://technologiya.ru/files/1154/%D0%A1%D0%B2%D1%8F%D0%B7%D1%83%D1%8E%D1%89%D0%B8%D0%B5%20%D0%B4%D0%BB%D1%8F%20%D0%9F%D0%9A%D0%9C.pdf> (дата обращения: 17.11.2019).
45. Бисмалеимидные связующие // АО «ИНУМит». URL: <https://inumit.ru/rus/produkcija-i-uslugi/ugleplastiki/Resins/bismaleimides/> (дата обращения: 17.11.2019).
46. Продукция // Itecma. URL: <https://itecma.ru/products/> (дата обращения: 17.11.2019).
47. Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Елоховский В.Ю., Мягкова Л.А., Светличный В.М., Иванькова Е.М. Углепластики на основе порошковых полиимидных связующих, модифицированных углеродными наноконусами // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. №1. С. 38–44.
48. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Соловьева Н.А., Гуляев А.И. Повышение водостойкости бисмалеимидного связующего // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №5 (53). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-8-8.
49. Мухаметов Р.Р., Долгова Е.А., Меркулова Ю.И., Душин М.И. Разработка бисмалеимидного термостойкого связующего для композиционных материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 53–57. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-53-57.
50. Способ получения расплавных полиимидных связующих полимеризационного типа: пат. 2666734 Рос Федерация. №2017135540; заявл. 05.10.17; опубл. 12.09.18.
51. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.

УДК 621.357.7

Р.К. Салахова¹, А.Б. Тихообразов¹, Т.Б. Смирнова¹

О ВОЗМОЖНОСТИ ТОЛСТОСЛОЙНОГО МЕДНЕНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-80-87

Опробован процесс толстослойного электрохимического меднения титанового сплава ВТ6 как альтернатива традиционно используемой ремонтной технологии хромирования при восстановлении геометрических размеров изношенных деталей. Представлен способ подготовки поверхности титановых сплавов под осаждение медного покрытия и результаты исследования свойств медного покрытия толщиной более 100 мкм, полученного из пиррофосфатного электролита меднения на основе калия пиррофосфорнокислого. Проведена оценка прочности сцепления медного покрытия с титановой подложкой в сравнении со стандартным хромовым покрытием.

Ключевые слова: титановые сплавы, электролиты меднения, скорость осаждения, адгезия, микротвердость, хромирование.

R.K. Salakhova¹, A.B. Tikhoobrazov¹, T.B. Smirnova¹

ON THE PROCESS OF ELECTROCHEMICAL COPPER DURING REPAIR OF PARTS FROM TITANIUM ALLOYS

The process of thick-layer electrochemical copper plating of VT6 titanium alloy has been tested as an alternative to the traditionally used chromium repair technology for restoring the geometric dimensions of worn parts. A method is presented for preparing the surface of titanium alloys for the deposition of a copper coating and the results of a study of the properties of a copper coating with a thickness of more than 100 μm obtained from a copper-plating pyrophosphate electrolyte based on potassium pyrophosphate. The adhesion strength of a copper coating with a titanium substrate is compared with a standard chromium coating.

Keywords: titanium alloys, copper plating electrolytes, deposition rate, adhesion, microhardness, chrome plating.

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 отечественной авиационной техники и ее глубокая модернизация требуют создания принципиально новых материалов и технологий для планера и двигателя летательных аппаратов [1]. Только применение перспективных материалов нового поколения позволит обеспечить конкурентоспособность современных двигателей для гражданской и военной авиации [2, 3].

В каждом конструкционном элементе воздушного судна воплощены технические идеи конструктора, материаловеда и технолога. Создание следующих поколений летательных аппаратов невозможно без новых материалов и технологических решений, направленных в том числе на обеспечение высокой надежности, долговечности и экономичности авиатехники в соответствии с утвержденными базовыми индикаторами развития отечественного воздушного транспорта. Снижение стоимости жизненного цикла до 20% и повышение назначенных межремонтных и календарных сроков службы

летательных аппаратов диктуют необходимость совершенствования ремонтных технологий. Среди технологий ремонта особое место занимают технологические процессы восстановления размеров изношенных деталей электрохимической обработкой (гальваника), при этом необходимо учитывать опыт применения прогрессивных ресурсосберегающих и экологически чистых технологий обработки конструкционных материалов [4–6].

Актуальность поставленной задачи вытекает из растущей потребности самолетостроительных и ракетостроительных отраслей в титановых сплавах, что связано с техническими характеристиками этого металла: низкой плотностью, высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, повышенной жаропрочностью и др. [7, 8]. В настоящее время в производстве авиационных двигателей титан все больше вытесняет алюминий, и нержавеющую сталь [9].

Для проведения исследований авторами данной статьи выбран деформируемый титановый сплав ВТ6 с рабочей температурой эксплуатации до 400°C, широко используемый для изготовления деталей компрессора низкого давления газотурбинного двигателя (кольца, втулки и др.) [10].

До сих пор в России при ремонте деталей в машиностроительной отрасли самой востребованной из гальванических технологий остается технология хромирования. Хромовое покрытие используется практически для всех конструкционных материалов, в том числе и для титановых сплавов. Однако процесс хромирования титановых сплавов вызывает наибольшие трудности, так как брак при хромировании этих сплавов может достигать 30%, что связано, как правило, с неудовлетворительной адгезией хромового покрытия к титановой подложке. На практике для повышения адгезионной прочности хромового покрытия к титановым сплавам приходится использовать ряд сложных технологических приемов. Как правило, это травление поверхности в смеси концентрированных кислот для образования защищающей от окисления гидридной пленки [11], осаждение двухслойного хромового покрытия «молочный хром–твердый хром» с промежуточным термодиффузионным вакуумным отжигом или комбинированное двухслойное хромирование при осаждении молочного хрома в присутствии поверхностно-активного вещества «Хромоксан» [12, 13]. Кроме того, что эти процессы хромирования сами по себе трудоемки и энергозатратны, ремонт сложнопрофилированных деталей требует также изготовления сложной индивидуальной оснастки для каждого вида деталей (вспомогательные аноды, катоды, экраны) ввиду низкой рассеивающей и кроющей способности электролитов хромирования, не позволяющих получать равномерные по толщине покрытия.

Предлагаемый способ восстановления размеров изношенных деталей из титановых сплавов путем толстослойного электрохимического меднения имеет некоторые конкурентоспособные преимущества перед существующей технологией хромирования титановых сплавов:

- эффективность и производительность процесса за счет высокой рассеивающей и кроющей способности электролитов меднения;
- технологичность ремонта сложнопрофилированных деталей за счет отсутствия необходимости изготовления индивидуальной оснастки.

Следует отметить, что для получения функционального покрытия полный технологический цикл ремонта деталей из титановых сплавов через подслоя меди должен включать последующие операции осаждения износостойких покрытий (никель, хром и т. д.), т. е. в конечном итоге необходимо наносить аддитивным способом [14] комбинированное покрытие «медь–износостойкое покрытие» [15]. Кроме того, допустимая рабочая температура эксплуатации медного покрытия до 300°C ограничивает применение этого варианта ремонта и распространяет его лишь на детали первой ступени компрессора низкого давления (КНД).

Таким образом, целью данной работы является отработка процесса толстослойного меднения (толщина покрытия – не менее 100 мкм) титанового сплава ВТ6, обеспечивающего адгезионную прочность покрытия к основе без применения операций термодиффузионного вакуумного отжига и гидридной обработки.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», комплексной научной проблемы 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

При выборе электролитов меднения авторы данной статьи руководствовались двумя критериями: технологичностью (выход по току и рассеивающая способность) и токсичностью.

Известно, что по своему составу и особенностям осаждения все электролиты меднения делятся на две основные группы: щелочные и кислые [16, 17]. Группу щелочных электролитов возглавляют цианистые электролиты, группу кислых – серно-кислые; электролиты стандартизованы по ГОСТ 9.305. До сих пор равноценная замена цианистым электролитам не найдена. Но несмотря на неоспоримые преимущества цианистых электролитов (высокие рассеивающая способность и скорость осаждения, мелкокристаллическая структура меди), из-за высокой токсичности и неустойчивости цианистых соединений в настоящее время в гальваническом производстве эти электролиты заменяют на экологически чистые бесцианистые электролиты. В свою очередь, и сернокислые электролиты не нашли широкого использования, так как непосредственное меднение из сернокислого электролита затруднено вследствие выпадения рыхлого осадка контактной меди, не имеющего прочной связи с подложкой. Поэтому меднение в сернокислых электролитах рекомендуется проводить через подслои меди, осажденный из тех же токсичных цианистых электролитов, или с применением различных органических добавок [18]. Исходя из вышеизложенного, для проведения данной работы выбраны щелочные пирофосфатные электролиты меднения. Они, конечно, не могут быть полноценными заменителями цианистых электролитов, но благодаря хорошей растворимости, устойчивости и электропроводности пирофосфатных комплексных ионов меди характеризуются лучшей рассеивающей способностью, чем кислые электролиты меднения. Состав используемых пирофосфатных электролитов меднения представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав пирофосфатных электролитов меднения

Вид электролита	Состав электролита						pH
	Медь сернокислая	Натрий пирофосфорнокислый	Натрий фосфорнокислый двузамещенный	Калий пирофосфорнокислый	Лимонная кислота	Аммиак (25%-ный раствор)	
На основе натрия пирофосфорнокислого	+	+	+	-	-	-	7,5–9,0
На основе калия пирофосфорнокислого	+	-	-	+	+	+	

Для сравнения предлагаемой технологии с традиционной технологией ремонта с применением процесса хромирования (аналог) также выполнено хромирование титановых образцов из универсального сернокислого электролита (состав 5, ГОСТ 9.305) путем послойного нанесения молочного и твердого хрома. Активирование поверхности образцов проводили в растворе для гидридной обработки (состав 2, ГОСТ 9.305). При осаждении молочного хрома в электролит добавляли поверхностно-активное вещество «Хромоксан».

Для осаждения медного и хромового покрытия использовали цилиндрические (диаметр 20 мм) и плоские (50×50×2 мм) образцы из титанового сплава ВТ6.

Прочность сцепления медного и хромового покрытия с титановым сплавом оценивали методом нагрева и изменения температур по ГОСТ 9.302 и методом удара на вертикальном копре «Константа У-2М» [19, 20]. Метод испытания заключается в визуальной оценке состояния поверхности покрытия после удара бойком, на который свободно падает груз массой $1000,0 \pm 1,0$ г с установленной высоты. Боек передает энергию удара образцу с покрытием, лежащему на наковальне.

Контроль толщины покрытий проводили обмером образцов до и после нанесения покрытия микрометром с ценой деления 1 мкм, а также металлографическим методом с применением микроскопа GX-41 по ГОСТ 9.302.

Микротвердость медного покрытия измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 50 г по ГОСТ 9450.

Шероховатость исходных образцов и с медным покрытием оценивали с помощью профилометра Surftest SJ-210 согласно ГОСТ 19300 и ГОСТ 2789.

Для контроля pH электролитов использовали иономер лабораторный И-160.

Результаты и обсуждение

Перед электрохимической обработкой все образцы прошли вакуумный отжиг при температуре 300°C в течение 5 ч с целью снятия внутренних напряжений, возникших после механической обработки.

Получение покрытий на титановых сплавах сопряжено с большими трудностями из-за наличия на поверхности металла естественной оксидной пленки, которая после удаления легко восстанавливается, препятствуя получению прочного сцепления покрытия с основным металлом. Это обстоятельство требует специальных мероприятий по подготовке титановых сплавов перед нанесением покрытия, в результате которых происходит разрушение оксидной пленки и замена ее защитной пленкой, обеспечивающей качественную адгезию покрытия с подложкой. Поскольку авторы данной работы поставили целью исключить операцию травления титана в смеси концентрированных кислот, способ формирования защитной пленки из гидридов титана (гидридная обработка) не рассматривался, а опробован способ подготовки поверхности, включающий электрохимическое осаждение подслоя никеля из хлористого электролита. Перед никелированием все образцы подвергали пескоструйной обработке корундом зернистостью F100 при давлении сжатого воздуха 2,5–3 ат (0,25–0,3 МПа). Промежуток времени между пескоструйной и электрохимической обработкой поверхности титанового сплава ВТ6 не должен превышать 15 мин [21].

Предварительное электрохимическое никелирование проводили при комнатной температуре и катодной плотности тока 2–5 А/дм² в течение 15 мин. Толщина подслоя никеля составила 1–2 мкм. Установлено, что образцы необходимо монтировать на катодную штангу под током (рис. 1, а), иначе, как показали металлографические исследования, на границе раздела «покрытие–подложка» образуется подповерхностный рыхлый слой, что оказывает неблагоприятное влияние на прочность сцепления покрытия с основой (рис. 1, б).

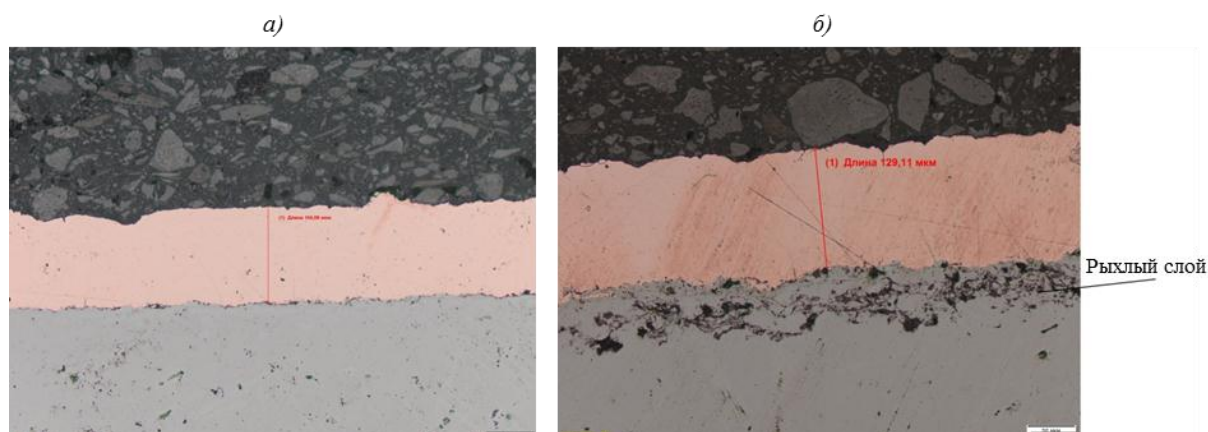


Рис. 1. Металлографическое исследование границы раздела «покрытие–подложка» на образцах, прошедших подготовительную операцию электрохимического никелирования при монтаже образцов под током (а) и без тока (б)

Меднение проводили в пирофосфатных электролитах (табл. 1), режимы осаждения медного покрытия представлены в табл. 2. Образцы монтируют на катодную штангу под током, в начальный момент ударная плотность тока превышает рабочую в 2–3 раза, величину рабочей плотности тока устанавливали до максимального значения, позволяющего получать качественные покрытия в данном электролите.

Таблица 2

Режимы пирофосфатного меднения

Вид электролита	Температура электролита, °С	Рабочая плотность тока, А/дм ²	Скорость осаждения, мкм/мин
На основе натрия пирофосфорнокислого	35–50	До 0,8	0,12
На основе калия пирофосфорнокислого	45–60	До 2	0,2

Для электролита на основе натрия пирофосфорнокислого плотность тока 0,8 А/дм² является предельной, при значениях плотности тока, превышающих эту величину, начинает осаждаться бурое губчатое покрытие. Электролит меднения на основе калия пирофосфорнокислого позволяет расширить диапазон рабочей плотности тока до 2 А/дм², что обеспечивает заметное повышение скорости осаждения покрытия, при этом формируются равномерные по толщине медные покрытия розово-красных оттенков. Повышению допустимой катодной плотности тока в данном электролите способствуют добавленные в электролит аммиак и лимонная кислота, а также более высокая буферная емкость этих электролитов в сравнении с электролитами на основе натрия пирофосфорнокислого, что обеспечивает устойчивость анионных комплексов меди в прикатодном слое и исключает пассивирование анодов.

На основании полученного экспериментального значения скорости осаждения медного покрытия для дальнейших исследований выбран электролит меднения на основе калия пирофосфорнокислого. Для получения медных покрытий толщиной >100 мкм процесс электролиза проводили более 10 ч, при вынужденном прерывании процесса выполняли операцию активирования в кислоте в течение 3 с (рис. 2).

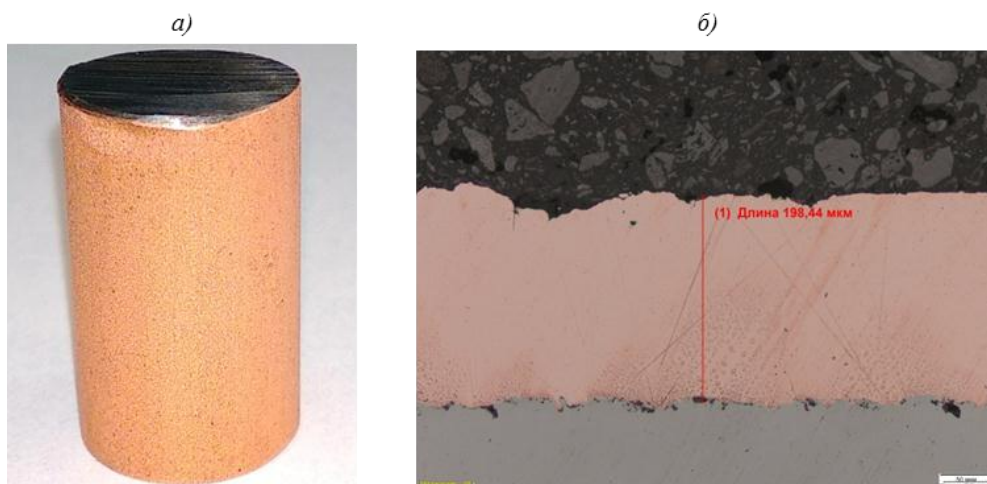


Рис. 2. Медное покрытие, полученное из электролита меднения на основе калия пиррофосфорнокислого, при продолжительности меднения 17 ч:

а – внешний вид медного покрытия; *б* – металлографическое исследование медного покрытия

Микротвердость медного покрытия, измеренная на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 50 г, составила 1550 МПа. Шероховатость покрытия толщиной 198 мкм $R_a=4,7-5,0$ мкм, исходная шероховатость поверхности титанового сплава ВТ6 составляла 1,8–2,2 мкм. Следует отметить, что медное покрытие легко полируется и при необходимости можно довести поверхность покрытия до требуемого значения шероховатости.

Прочность сцепления медного покрытия с основой оценивали методом изменения температур по ГОСТ 9.302 и методом удара с применением вертикального копра «Константа У-2М». Для сравнения таким же образом провели испытание прочности сцепления хромового покрытия аналогичной толщины к титановой подложке в качестве покрытия, наиболее часто используемого при восстановительном ремонте деталей.

Адгезионная прочность медного и хромового покрытий, измеренная методом нагрева, соответствует требованию ГОСТ 9.302: после нагрева образцов с покрытиями до 300°C и последующего охлаждения в воде сколов и отслоения покрытий не обнаружено.

Поскольку в реальных условиях эксплуатации медное покрытие будет работать как функциональное (износостойкое, эрозионностойкое) только в сочетании с твердым покрытием, методом удара испытано комбинированное покрытие «медь–хром». После удара на поверхности покрытий отслаиваний и сколов не наблюдалось, т. е. покрытия «медь–хром» и хромовое выдерживают энергию удара до 9,8 Дж. На рис. 3, *а* представлен внешний вид образца с медным и комбинированным покрытием «медь–хром» после испытания на копре «Константа У-2М».

При металлографическом исследовании покрытий в зоне удара обнаружены характерные для твердого хромового покрытия микротрещины, при этом на границе раздела «титан–медное покрытие» и на границе раздела «титан–хромовое покрытие» дефектов не обнаружено. Образование мелкой сетки трещин в двухслойном покрытии (рис. 3, *б*) в сравнении с единичными более широкими трещинами в твердом хромовом покрытии (рис. 3, *в*), возможно, является результатом демпфирующей способности медного покрытия [22].

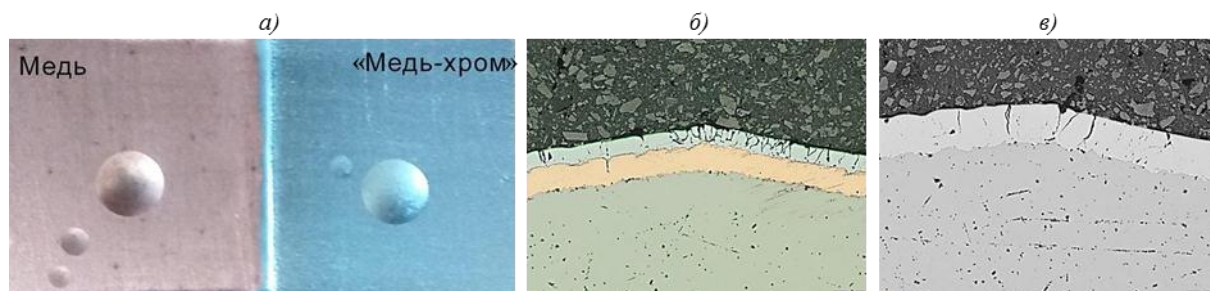


Рис. 3. Испытание адгезионной прочности покрытий методом удара на вертикальном копке «Константа У-2М»:

а – внешний вид покрытий после удара; б – поперечный шлиф покрытия «медь–хром» в зоне удара; в – поперечный шлиф хромового покрытия в зоне удара

Таким образом, адгезия медного покрытия к сплаву ВТ6 не уступает адгезии хромового покрытия к титановому сплаву, что позволяет использовать процесс меднения для наращивания геометрических размеров изношенных деталей из сплава ВТ6 при их ремонте. Для практического использования предлагаемого покрытия в авиационной технике необходимо провести испытание медного покрытия в сочетании с твердым покрытием (комбинированное покрытие «медь–хром») на трение-износ и стойкость к эрозионному изнашиванию.

Заключения

1. Проведенные исследования показали, что при восстановлении геометрических размеров изношенных деталей из титанового сплава ВТ6 взамен традиционной ремонтной технологии хромирования может быть использована технология осаждения комбинированного покрытия «медь–хром» с применением процесса толстослойного меднения.

2. Применение операции предварительного никелирования при подготовке поверхности сплава ВТ6 под осаждение медного покрытия обеспечивает адгезионную прочность к основе в соответствии с ГОСТ 9.302.

3. Для нанесения медного покрытия толщиной >100 мкм выбран электролит меднения на основе калия пироглосфорнокислого, обеспечивающий скорость осаждения не менее 0,2 мкм/мин.

4. Комбинированное покрытие «медь–хром» рекомендовано для деталей, работающих при температуре не более 300°C – например, для деталей первой ступени компрессора низкого давления ГТД.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
3. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
4. Виноградов С.С. Создание экологически безопасного гальванопроизводства на основе рационализации водоотведения и реагентного метода очистки стоков // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т. 17. №3. С. 24–29.
5. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Замена кадмия. Этап 1. Повышение защитной способности цинковых покрытий: термоиммерсионное и модифицированное покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 53–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-53-60.

6. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Физико-химические свойства оксалатно-сульфатного электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксидов металлов // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-31-39.
7. Белов А.Ф., Бенедиктова Г.П., Висков А.С. и др. *Строение и свойства авиационных материалов*. М.: Металлургия, 1989. 366 с.
8. Павлова Т.В., Кашапов О.С., Ночовная Н.А. Титановые сплавы для газотурбинных двигателей // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. №5. С. 8–14.
9. Анташов В.Г., Ночовная Н.А., Иванов В.И. Тенденции развития жаропрочных титановых сплавов для авиадвигателестроения // *Технология легких сплавов*. 2002. №4. С. 72–76.
10. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2013. №3. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 07.10.2019).
11. Ажогин Ф.Ф., Андреев И.Н., Казаков В.А. и др. *Гальванические покрытия в машиностроении: справочник*. М.: Машиностроение, 1985. 246 с.
12. Юркевич С.Н., Полякова Т.Л., Ващенко И.М. и др. Технология нанесения хромового покрытия на детали из титановых сплавов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017. Т. 25. №3. С. 48–53.
13. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б. Об эффективности применения пенообразователя CHROM P-1 при электролитическом хромировании // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2018. Т. 14. №6 (162). С. 264–268.
14. Моргунов Ю.А., Саушкин Б.П. Аддитивные технологии для авиакосмической техники // *Аддитивные технологии*. 2016. №1. С. 30–38.
15. Соколова И.А. Особенности технологий гальванических процессов при восстановлении деталей машин // *Известия КГТУ*. 2010. №17. С. 94–98.
16. Ямпольский А.М. *Меднение и никелирование*. Л.: Машиностроение, 1977. 112 с.
17. Мельников П.С. *Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении*. М.: Машиностроение, 1991. 384 с.
18. Капустин Ю.И., Аверина Ю.М., Нырков Н.П. и др. Исследование процессов скоростного меднения из сульфатных электролитов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. XXXII. №14. С. 26–29.
19. Шлугер М.А., Ток Л.Д. *Гальванические покрытия в машиностроении*. М.: Машиностроение, 1985. Т. 2. 248 с.
20. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Термостойкость электролитических хромовых покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №2 (55). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-60-67.
21. Клоц М.У. *Опыт химической и электрохимической обработки деталей из титановых сплавов*. Л.: ЛДНТП. 1982. 24 с.
22. Микитчик А.В., Рудой Ю.Э., Грушецкий И.В. и др. Влияние многослойных конденсационных покрытий на характеристики демпфирования титанового сплава ВТ-6 // *Современная электрометаллургия*. 2016. №1 (122). С. 26–31.

УДК 543.6

*Р.М. Дворецков¹, З.П. Уридия¹, Ф.Н. Карачевцев¹, Т.Н. Загвоздкина¹***ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА
МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ
АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-88-98

Предложена методика определения легирующих элементов (Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в магниевых сплавах. Выбраны свободные от существенных спектральных наложений аналитические линии элементов. Оценены пределы определения элементов. Исследована эффективность использования спектральных линий скандия, родия, бария в качестве элементов для внутренней стандартизации в условиях изменения мощности плазмы, распылительного потока аргона, скорости подачи раствора в распылительную камеру. В качестве внутреннего стандарта выбран барий. Проведена оценка метрологических характеристик методики с использованием модельных растворов. Проведена проверка правильности разработанной методики с использованием стандартных образцов магниевых сплавов и метода «введено-найдено».

Ключевые слова: методика анализа, магниевые сплавы, атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма.

*R.M. Dvoretsov¹, Z.P. Uridia¹, F.N. Karachevtsev¹, T.N. Zagvozdina¹***DETERMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION
OF MAGNESIUM ALLOYS BY
THE ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY
WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA**

Analysis technique is proposed for determining alloying elements (Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb) by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma in magnesium alloys. Analytical lines of elements free from significant spectral overlays were selected. The limits of the determination of elements are estimated. The efficiency of using the spectral lines of scandium, rhodium, and barium as elements for internal standardization under conditions of changing plasma power, argon spray flow, and solution feed rate into the spray chamber is studied. Barium is selected as the preferable internal standard. The metrological characteristics of the method using model solutions were evaluated. The correctness of the developed method was verified using standard samples of magnesium alloys and the «entered-found» way.

Keywords: analysis technique, magnesium alloys, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma.

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

Большой интерес к магниевым сплавам как к легким и сверхлегким конструкционным материалам определяется их малой плотностью при достаточно высокой прочности [1, 2]. Однако применение магниевых сплавов для изготовления длительно эксплуатируемых и высоконагруженных деталей техники ограничивается их невысокой

коррозионной стойкостью и низким пределом текучести при сжатии [3, 4]. Поскольку свойства любого сплава сильно зависят от присутствия в нем различных элементов, то повышение свойств достигается в том числе введением и варьированием содержания различных легирующих добавок [5]. Комплексное легирование позволяет добиться значительного повышения коррозионной стойкости и улучшить механические и жаропрочные характеристики магниевых сплавов [6–9].

Серия стандартов ГОСТ 3240–76 включает описание фотометрических, гравиметрических, титриметрических и атомно-абсорбционных методик для определения 21 элемента. Все эти методы являются одноэлементными, а описанные методики применимы только для узких интервалов содержаний. Например, в ГОСТ 3240.5–76 «Сплавы магниевые. Методы определения циркония» используется титриметрический метод при массовой доле Zr от 0,05 до 1,5% или фотометрический метод при массовой доле Zr от 0,00005 до 0,01%.

Для точного, оперативного и одновременного определения сразу нескольких элементов в металлургических объектах используются спектральные методы [10, 11]. Так, ГОСТ 7728–79 устанавливает методы спектрального анализа с дуговым или искровым способом возбуждения спектра для определения 18 элементов. Однако модели спектрометров, используемые в этом нормативном документе, устарели и давно сняты с производства [12]. Кроме того, изменились системы легирования и диапазоны концентраций элементов в магниевых сплавах, а также отсутствуют необходимые для этих методов стандартные образцы (СО) современных марок магниевых сплавов [13–15].

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) позволяет определять одновременно легирующие и примесные элементы в широких диапазонах концентраций с высокой точностью (предел определения большинства элементов – на уровне $10^{-4}\%$ (по массе)) [16, 17]. Преимуществами метода являются градуировка с использованием стандартных растворов чистых элементов и возможность контроля правильности с использованием модельных растворов при отсутствии соответствующих СО.

В работе [18] описаны исследования, проведенные при разработке методики АЭС ИСП определения состава зарубежных магниевых сплавов, содержащих такие элементы, как Al, Ca, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Si, Sr, Y, Zn, Zr и РЗМ. Использовалось растворение навески 0,2 г в 3 мл HCl+0,5 мл HNO₃+1 капля HF+4 мл H₂O при нагревании до температуры 110°C. Для определения элементов в растворах использовали АЭС ИСП спектрометр Varian 735-ES.

В аналитической лаборатории ФГУП «ВИАМ» разработана методика количественного определения РЗМ (Ce, Er, Gd, La, Nd, Y) в отечественных магниевых сплавах с помощью АЭС ИСП [19]. Для определения Si, Cu, Ni, Ti, Fe, Be, содержания которых в отечественных магниевых сплавах находятся на уровне от 0,0001 до 0,5% (по массе), выбран метод масс-спектрометрии с ИСП.

В данной работе представлена разработка методики АЭС ИСП (далее – методика) определения Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb в отечественных магниевых сплавах типа МА, МЛ, ВМЛ и ВМД в диапазонах, указанных в табл. 1.

Разработка методики включает выбор условий пробоподготовки (в том числе массу навески, объем кислот, разбавление), выбор условий измерения аналитического сигнала, оценку метрологических характеристик при определении элементов с использованием образцов сравнения, в качестве которых использованы модельные растворы.

Поскольку спектральные линии элементов, присутствующих в пробах, часто находятся настолько близко друг к другу, что перекрываются, и разрешение оптической системы спектрометра не всегда позволяет выделить аналитический сигнал, то для данной системы легирования необходимо исследовать спектральные влияния элементов друг на друга.

Для уменьшения неспектральных влияний, вызванных в процессе анализа колебаниями мощности плазмы, потоков аргона и т. д., в АЭС ИСП применяется внутренняя стандартизация, при которой в качестве сигнала используется отношение интенсивности спектральных линий аналита (определяемого элемента) и линии внутреннего стандарта (ВС). Для выбранных линий ВС необходимо проверить эффективность их использования при изменении таких условий, как величина распылительного потока аргона, мощность плазмы, скорость подачи раствора в распылительную камеру.

На завершающем этапе разработки для подтверждения правильности методики использовали аттестованные СО зарубежных магниевых сплавов.

Таблица 1

**Содержание элементов по действующим нормативным документам
на магниевые сплавы и методы их анализа и по разработанной методике АЭС ИСП**

Элемент	Содержание элементов, % (по массе)				
	ГОСТ 14957–76	ГОСТ 2856–79	ГОСТ 3240–76	ГОСТ 7728–79	по методике
Al	0,01–9,2	0,02–10,2	0,003–12	0,01–12	0,001–10
Zn	0,06–7	0,1–5	0,02–8	0,05–10	0,001–10
Li	7,5–11,5	–	10–25	8–12	1–12
Mn	0–2,5	0,1–0,5	0,01–3	0,01–2,5	0,001–3
In	–	0,2–0,8	0,05–2	0,2–1	0,005–2
Zr	0,05–0,9	0,4–1,1	0,00005–1,5	0,002–1	0,001–2
Cd	0,2–5	0,2–0,8	0,02–2	0,1–2	0,001–5
Bi	–	–	–	–	0,001–0,25
Nb	–	–	–	–	0,001–1

Работа проведена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [20].

Материалы и методы

Определение массовой доли элементов выполняли на спектрометре Agilent 5100 в режиме аксиального обзора плазмы. С учетом рекомендаций производителя прибора использовали следующие рабочие параметры: мощность плазмы 1,2 кВт; расход плазмообразующего потока газа 12 л/мин; расход газа, подаваемого на распылитель, 0,7 л/мин. Газ – аргон ВЧ 99,998% (объемн.).

Для выбора аналитических линий элементов и ВС, оценки метрологических характеристик методики использовали модельные растворы, приготовленные из государственных СО растворов ионов элементов.

По раствору холостого опыта (Х), содержащего только разбавленные кислоты (на 100 мл H₂O соответственно 0,15 и 0,05 мл HCl и HNO₃), на предварительно выбранных длинах волн λ_A измеряли интенсивности сигналов элементов, затем еще раз измеряли интенсивности сигналов на тех же длинах волн в растворах: А – содержащих только один элемент-аналит с концентрацией, близкой к минимальной; И – содержащих все остальные элементы-интерференты, взятые с максимальными концентрациями или больше.

Растворы А, содержащие только элементы-аналиты (Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb) концентрацией 0,1 мкг/мл (ppm), использовали для градуировки.

Растворы И, содержащие, за исключением соответствующего одного элемента-аналита, все остальные элементы концентрацией: 100 мкг/мл Mg и по 10 мкг/мл Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb, а также по 1 мкг/мл Fe, Cu, Ni, Ti, Y, – использовали для оценки спектральных наложений.

Для проверки правильности разработанной методики использовали зарубежные аттестованные стандартные образцы (certified reference materials – CRM) магниевых сплавов марок 58A ST2120A, 63X MGE2 (B) и 65X MGB4 (C).

При выборе необходимой массы навески и разбавлении учитывали содержание определяемых элементов, интенсивность предварительно выбранных аналитических линий и пределы определения элементов. Взвешивание проб проводили на прецизионных весах HR-200.

Навески проб СО магниевых сплавов помещали в пластиковые стаканы с крышками, растворяли в течение 10 мин без нагревания. В случае необходимости определения Zr и Nb добавляли еще 0,5 мл HF. При таком способе пробоподготовки разбавленные кислоты обеспечивают протекание химической реакции без резкого выделения газов и разбрызгивания растворов. После завершения растворения проб раствор количественно переносили в пластиковые мерные колбы вместимостью 100 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Затем растворы разбавляли и анализировали методом АЭС ИСП.

Результаты и обсуждение

Проведены измерения интенсивности сигнала в растворах холостого опыта (X), растворах аналитов (A) и интерферентов (И). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты исследования интерференционных наложений
вблизи некоторых спектральных линий определяемых элементов***

Элемент-аналит, (длина волны λ_A , нм)	Ближайший интерферент (длина волны $\lambda_{И}$, нм)	Интенсивность аналитического сигнала на длинах волн аналитов, имп/с, в растворах			Предел обнаружения C_{min}	«Мнимая» концентрация аналита в растворе И
		X	A	И	мкг/мл	
Al (236,705)	Mn (236,690)	46	149	49	0,02	0,01
Al (237,312)	Nb (237,307)	66	244	70	0,01	0,002
Al (396,152)	Zr (396,159)	596	3326	2637	0,005	0,1
Bi (223,061)	–	25	75	20	0,006	0,004
Bi (289,799)	Nb (289,780)	11	22	274	0,1	1,6
Bi (302,464)	Nb (302,473)	11	33	2641	0,3	30,4
Cd (214,439)	Nb (214,449)	15	2487	17	0,001	0,0003
Cd (226,502)	–	22	6113	25	0,0003	0,0004
Cd (479,991)	–	930	965	907	0,2	0,1
In (230,606)	Mn (230,570)	20	145	26	0,03	0,01
In (303,936)	Nb (303,939)	32	126	1426	0,04	1,8
In (325,609)	Mn (325,613)	35	245	1079	0,02	0,5
Li (460,289)	Zr (460,257)	101	297	190	0,1	0,04
Li (610,365)	Ar (610,564)	37	4223	69	0,0003	0,0002
Li (670,783)	Ar (670,803)	3149	193838	4140	0,0003	0,0004
Mn (260,568)	Fe (260,565)	27	2168	168	0,002	0,01
Mn (293,305)	Nb (293,266)	36	2405	104	0,003	0,004
Mn (293,931)	–	36	4487	177	0,003	0,004
Nb (294,154)	Mn (294,156)	39	383	39	0,005	0,003
Nb (295,088)	Mn (295,117)	31	497	58	0,005	0,005
Nb (313,078)	OH (313,057)	38	1467	111	0,001	0,01
Zn (202,548)	Mn (202,543)	162	3248	168	0,002	0,001
Zn (206,200)	Nb (206,199)	27	350	32	0,005	0,006
Zn (328,233)	Y (328,245)	25	141	43	0,1	0,007
Zr (327,307)	Mn (327,301)	62	4621	78	0,001	0,001
Zr (343,823)	Nb (343,842)	134	10295	178	0,001	0,001
Zr (395,823)	Ti (395,821)	82	2188	96	0,01	0,01

* Линии, признанные годными, выделены шрифтом.

В случае высокой «мнимой» концентрации аналитов в растворах с интерферентами – а именно, превышение более чем в 2 раза предела обнаружения $C_{\min}$, рассчитанного как три стандартных квадратических отклонения (СКО) десяти параллельных измерений раствора холостого опыта, – делали заключение о значимых интерференциях. Кроме того, в случае разного значения предела обнаружения на выбранных линиях в дальнейшем использовалась та, предел обнаружения на которой меньше.

Для иллюстрации полученных из табл. 2 данных на рис. 1 представлен вид спектров вблизи исследуемых линий Al (а), Bi (б), Cd (в), In (г), Li (д), Mn (е), Nb (ж), Zn (з), Zr (и).

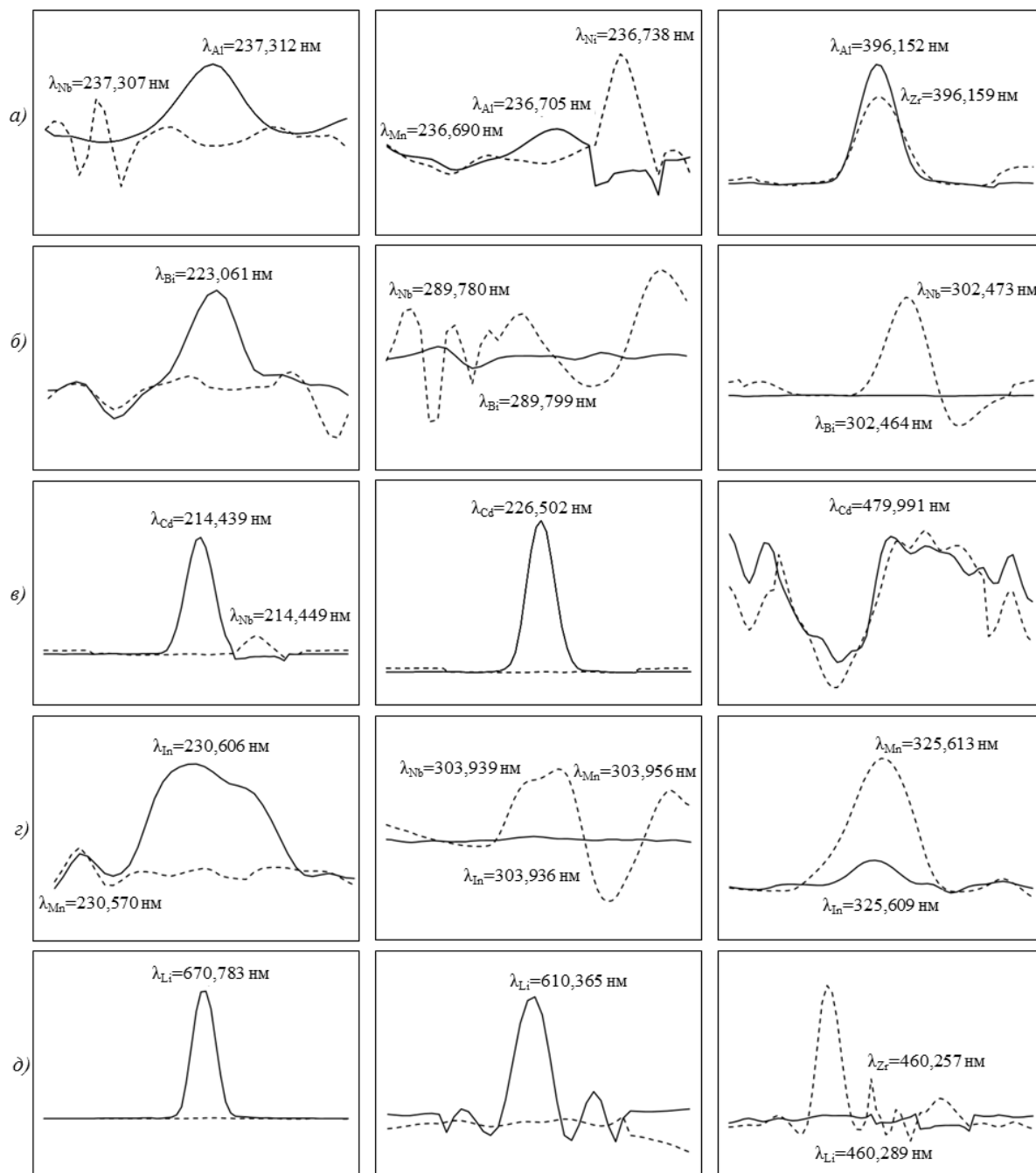


Рис. 1. Спектры растворов для элементов-аналитов (—) и элементов-интерферентов (- - -)

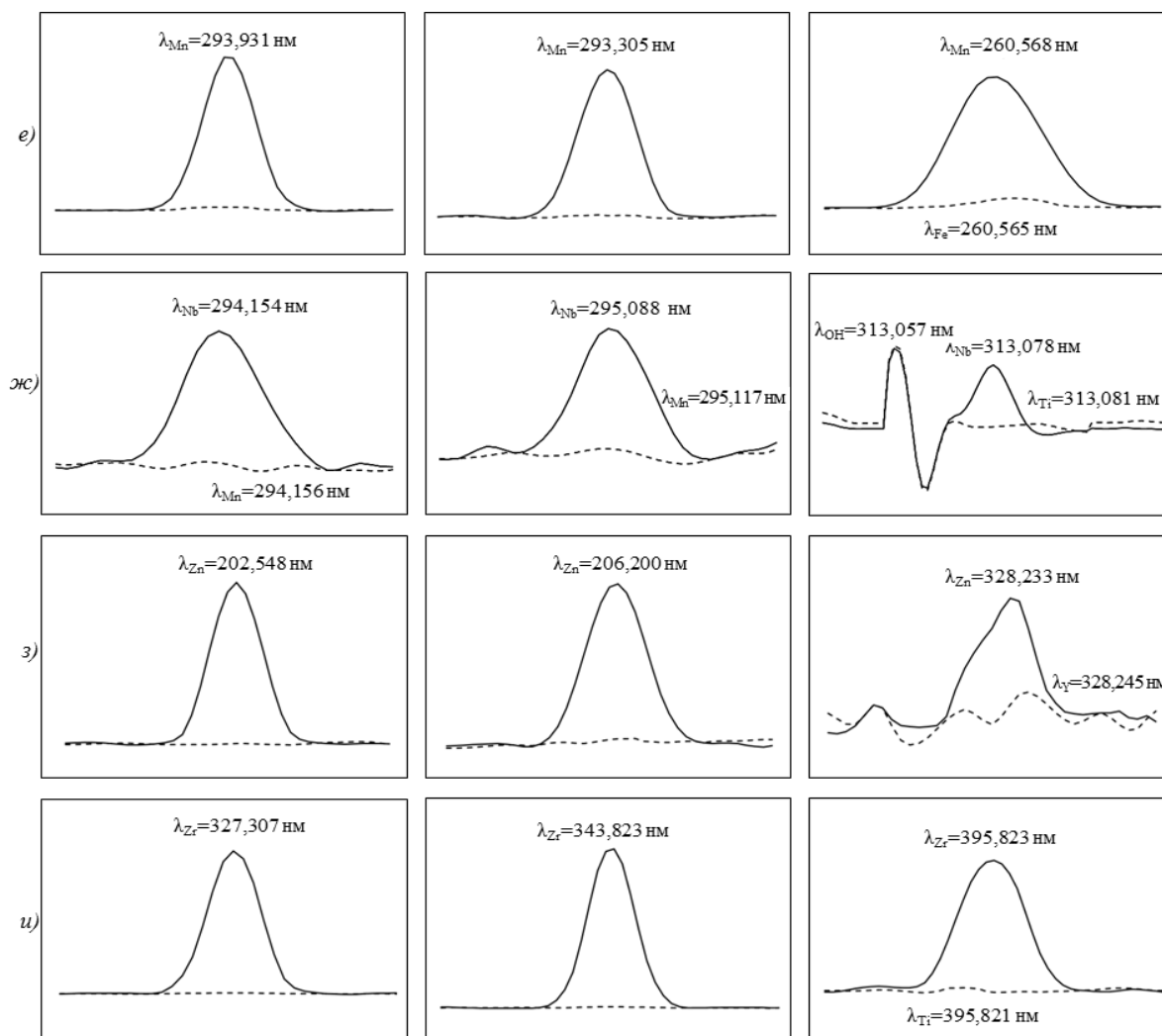


Рис. 1 (продолжение). Спектры растворов для элементов-аналитов (—) и элементов-интерферентов (- - -)

С учетом данных, представленных в табл. 2, и соответствующих спектров на рис. 1 выбраны аналитические линии для определения Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb в магниевых сплавах, свободные от значимых спектральных наложений (табл. 3). Для выбранных аналитических линий проведена оценка предела определения элементов C_{lim} , который рассчитан как три СКО десяти параллельных измерений раствора с 1,6 г/л Mg.

Таблица 3

Результаты выбора спектральных линий, свободных от значимых интерференционных наложений, и пределы определения элементов в растворе с 1,6 г/л Mg

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	C_{lim} , % (по массе)	Длина волны альтернативной аналитической линии, нм	C_{lim} , % (по массе)
Al	237,312	0,0009	236,705	0,0011
Bi	223,061	0,0011	222,821	0,0012
Cd	214,439	0,0001	226,502	0,0001
In	230,606	0,0008	410,176	0,0011
Li	610,365	0,0001	670,783	0,00001
Mn	293,931	0,0001	293,305	0,0003
Nb	288,317	0,0006	294,154	0,0007
Zn	202,548	0,0005	206,200	0,0007
Zr	343,823	0,00005	327,307	0,0002

* Для альтернативных аналитических линий.

На основании оценки пределов определения элементов установлены нижние границы значений определяемых содержаний по разрабатываемой методике и выбран объем аликвотных частей и разбавления для совместного определения элементов (табл. 4).

Таблица 4

Диапазоны определяемых содержаний и объемы аликвотной части и колбы		
Определяемый элемент	Диапазоны определяемых содержаний, % (по массе)	
Al, Zn, Li, Cd, In, Mn, Zr, Bi, Nb	От 0,001 до 0,1 (включительно)	Свыше 0,1
Аликвотная часть раствора, мл	20	2,5
Вместимость колбы, мл	25	50
Разбавление, раз	1,25	20

Для использования в качестве ВС при определении Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb в магниевых сплавах предварительно выбраны барий, скандий и родий. Данные элементы, как правило, не содержатся даже в виде примесей в исследуемых сплавах, остаются в растворе в присутствии используемых кислот и имеют свободные от спектральных наложений других элементов линии.

Для того чтобы оценить эффективность использования выбранных линий ВС, проведены эксперименты с изменением скорости подачи раствора в распылительную камеру, величины распылительного потока аргона и мощности генератора. При этом измеряли интенсивность аналитических линий элементов и ВС в модельном растворе, содержащем определяемые элементы и элементы ВС концентрацией 1 мкг/мл, а также 100 мкг/мл Mg. Результаты представлены на рис. 2–4.

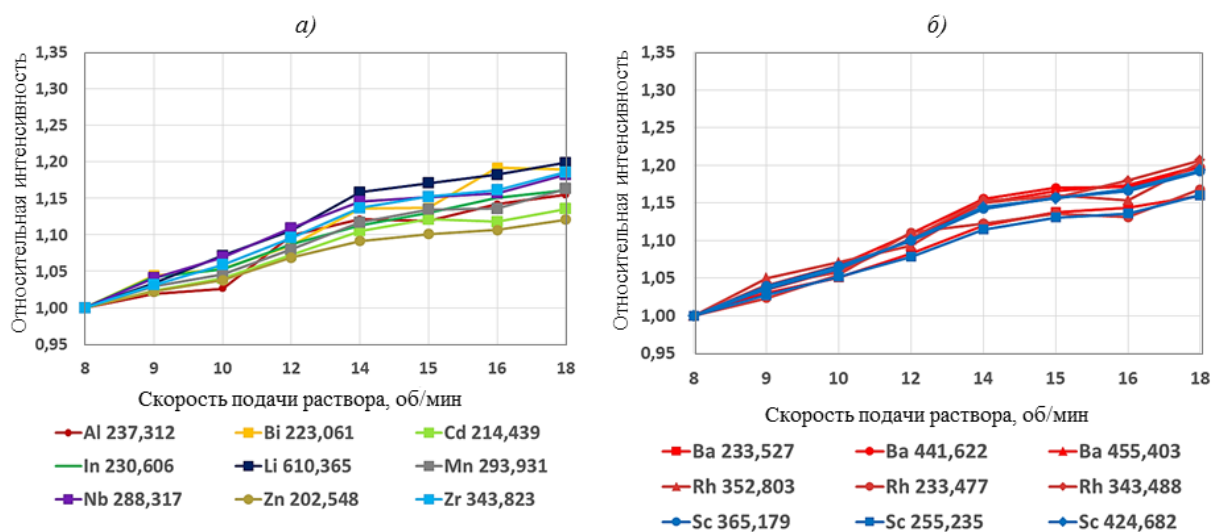


Рис. 2. Изменение интенсивности сигнала элементов-аналитов (а) и внутренних стандартов (б) при изменении скорости подачи раствора в распылительную камеру

При разной скорости подачи анализируемого раствора в распылительную камеру, интенсивность аналитических линий элементов и линий ВС меняется приблизительно на одну и ту же величину.

В случае увеличения с небольшим шагом мощности генератора с 1,00 до 1,06 кВт интенсивность эмиссии элементов и ВС увеличивается, но в разной степени: например, для Al ($\lambda=237,312$ нм) и Li ($\lambda=610,365$ нм) – на 4% (отн.), а для Cd ($\lambda=214,439$ нм) и Zn ($\lambda=202,548$ нм) – более чем на 20% (отн.).

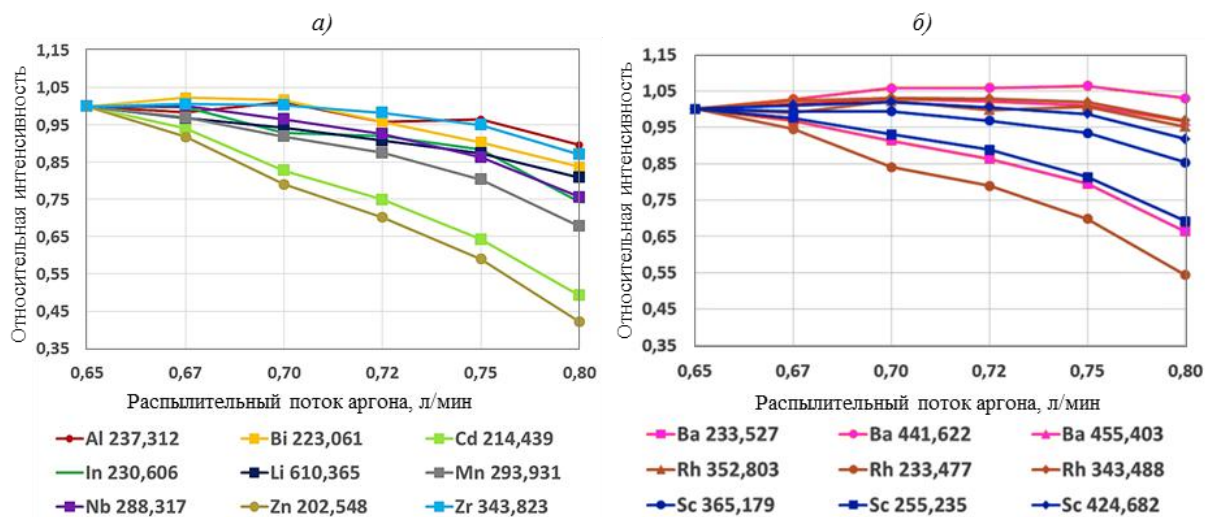


Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала элементов-аналитов (а) и внутренних стандартов (б) при изменении распылительного потока аргона

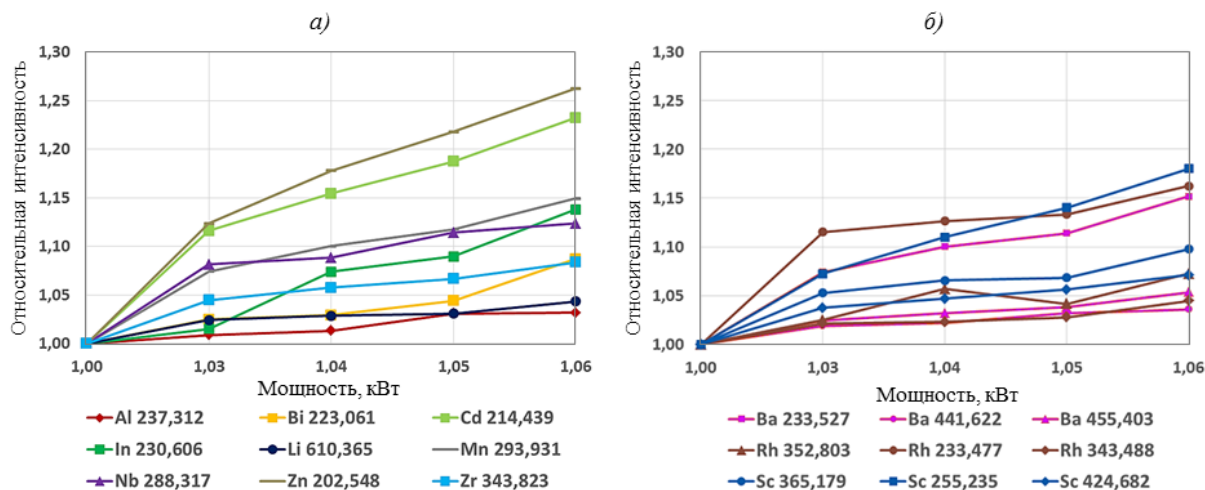


Рис. 4. Изменение интенсивности сигнала элементов-аналитов (а) и внутренних стандартов (б) при изменении мощности генератора

В случае увеличения потока газа, подаваемого на распылитель, в интервале от 0,65 до 0,80 л/мин интенсивность аналитических линий элементов и ВС уменьшается, при этом: для Al ($\lambda=237,312$ нм) и Li ($\lambda=610,365$ нм) – на 10 и 20% (отн.) соответственно, а для Cd ($\lambda=214,439$ нм) и Zn ($\lambda=202,548$ нм) – более чем на 50%(отн.).

Для того чтобы правильно скорректировать аналитический сигнал при случайных колебаниях мощности и потока газа распылителя, можно использовать любой из трех исследованных элементов (Sc, Rh, Ba), но для каждой линии элемента-аналита рекомендуется использовать подходящую линию ВС, интенсивность которой при изменении данных параметров меняется похожим образом (табл. 5). Кроме того, следует учитывать интенсивность спектральных линий ВС и значение СКО сигнала на этой длине волны: выбранные линии бария наиболее интенсивные и имеют низкое СКО, поэтому в дальнейшем в качестве ВС использовали барий.

Таблица 5

**Аналитические линии элементов и соответствующие им спектральные линии
внутренних стандартов (ВС)**

Элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Длина волны спектральной линии ВС, нм		
		Sc	Rh	Ba
Al	237,312	424,682	352,803	455,403
Bi	223,061	365,179	352,803	455,403
Cd	214,439	255,235	233,477	233,527
In	230,606	255,235	233,477	233,527
Li	610,365	365,179	352,803	455,403
Mn	293,931	365,179	233,477	233,527
Nb	288,317	365,179	233,477	233,527
Zn	202,548	255,235	233,477	233,527
Zr	343,823	365,179	352,803	455,403

Модельные растворы являлись образцами сравнения, опорные значения которых охватывали весь диапазон массовых долей элементов, предусмотренных разработанной методикой (табл. 1). Модельные растворы использовали для набора статистических данных и оценки метрологических характеристик по рекомендации РМГ 61-2010. Из каждого образца сравнения концентрацией 2 г/дм³ отбирали четыре серии (*p*) по шесть аликвотных частей (*n*) и проводили определение элементов при изменении факторов времени и оператора (лаборанта). Полученные данные использовали для оценки показателя повторяемости (СКО повторяемости) и показателя внутрилабораторной прецизионности (СКО внутрилабораторной прецизионности) при изменении факторов времени и оператора (лаборанта), а затем рассчитывали показатель точности – относительную погрешность. Результаты оценки метрологических характеристик методики, выраженные в относительных процентах, представлены в табл. 6.

Таблица 6

**Метрологические характеристики методики определения элементов
в магниевых сплавах**

Элемент	Содержание элементов, % (по массе)	Относительная погрешность, % (<i>P</i> =0,95)	Показатель повторяемости, %	Показатель воспроизводимости, %
Al	0,001–0,005	20	5	15
	0,005–0,01	7	2	5
	0,01–12	2	0,5	1
Bi	0,001–0,005	20	5	15
	0,005–0,01	7	2	5
	0,01–0,25	2	0,5	1
Cd	0,001–5	2	0,5	1
In	0,005–0,01	8	3	3,5
	0,01–2	2	0,5	1
Li	1–12	2	0,5	1
Mn	0,001–0,005	4	1	2
	0,005–3	2	0,5	1
Nb	0,001–0,005	8	3	3,5
	0,005–1	4	1	2
Zn	0,001–0,01	7	2	5
	0,01–12	2	0,5	1
Zr	0,001–2	2	0,5	1

При построении градуировочных зависимостей использовали метод добавок. Для проверки правильности разработанной методики при определении Al, Zn, Mn, Cd использовали зарубежные СО категории CRM магниевых сплавов, при определении In, Li, Zr, Bi, Nb правильность проверяли методом «введено-найдено». Аттестованные значения элементов СО, введенные в растворы добавки элементов и результаты, полученные методом АЭС ИСП, представлены в табл. 7.

Таблица 7

Аттестованные значения стандартных образцов (СО) магниевых сплавов ($\pm$ погрешность), введенные в растворы добавки элементов и результаты определения элементов методом АЭС ИСП ($\pm\Delta$) при $n=4$, $P=0,95$

Наименование СО	Содержание элементов, % (по массе)								
	Al	Zn	Mn	Li	Cd	In	Bi	Zr	Nb
58A ST2120A	6,40 ($\pm 0,05$)	2,50 ($\pm 0,08$)	0,35 ($\pm 0,01$)	10	0,1	0,025	0,1	0,25	0,1
	6,43 ($\pm 0,08$)	2,47 ($\pm 0,03$)	0,35 ($\pm 0,02$)	9,85 ($\pm 0,3$)	0,10 ($\pm 0,001$)	0,023 ($\pm 0,005$)	0,102 ($\pm 0,003$)	0,027 ($\pm 0,002$)	0,104 ($\pm 0,004$)
63X MGE2 (B)	0,045 ($\pm 0,002$)	0,024 ($\pm 0,001$)	1,76 ($\pm 0,02$)	1	0,0009 ($\pm 0,0001$)	0,05	0,05	0,1	0,05
	0,046 ($\pm 0,003$)	0,025 ($\pm 0,001$)	1,78 ($\pm 0,02$)	0,99 ($\pm 0,06$)	0,0008 ($\pm 0,0002$)	0,048 ($\pm 0,005$)	0,052 ($\pm 0,003$)	0,102 ($\pm 0,003$)	0,049 ($\pm 0,003$)
65X MGB4 (C)	3,86 ($\pm 0,04$)	0,33 ($\pm 0,01$)	0,031 ($\pm 0,002$)	5	0,00016 ($\pm 0,00004$)	0,1	0,025	<0,001	0,025
	3,82 ($\pm 0,07$)	0,35 ($\pm 0,03$)	0,032 ($\pm 0,002$)	4,97 ($\pm 0,1$)	0,00013 ($\pm 0,00005$)	0,097 ($\pm 0,004$)	0,028 ($\pm 0,003$)	0,00004 ($\pm 0,00002$)	0,023 ($\pm 0,004$)

Примечание. Курсивом выделены введенные содержания элементов. Нижняя строка – результаты, полученные методом АЭС ИСП.

Правильность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента при $P=0,95$ и $n=4$ – между результатами анализа, полученными методом АЭС ИСП, аттестованными значениями СО или добавками элементов отсутствуют значимые расхождения.

Заключения

Таким образом, разработана методика определения легирующих элементов Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb в магниевых сплавах методом АЭС ИСП. Экспериментально подобраны аналитические линии для определения Al, Zn, Li, Cd, In, Mn, Zr, Bi, Nb. Выбран элемент для внутренней стандартизации – Ва. Проведены исследования метрологических характеристик методики с использованием модельных растворов: для содержаний элементов $>0,005\%$ (по массе) показатель повторяемости не превышает 3% (отн.), а показатель промежуточной прецизионности не превышает 5% (отн.), показатель точности не превышает 4% (отн.) для содержания элементов $>0,01\%$ (по массе) и 8% (отн.) для содержания элементов менее 0,005–0,01% (по массе).

Разработанная методика определения легирующих элементов (Al, Mn, Zn, In, Cd, Li, Bi, Zr, Nb) методом АЭС ИСП может применяться для определения состава современных магниевых сплавов типа ВМЛ и ВМД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
2. Xu T., Yang Y., Peng X., Song J., Pan F. Overview of advancement and development trend on magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. No. 7. P. 536–544. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.08.001>.

3. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Маштальер Д.В., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. Особенности развития коррозионного процесса на поверхности сплавов магния // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. 2012. №5 (165). С. 3–13.
4. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты // Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 15–20. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-15-20.
5. Мухина И.Ю. Исследование металлических систем на основе магния и разработка принципов создания коррозионностойких магниевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. №7 (709). С. 46–53.
6. Мухина И.Ю., Уридия З.П., Трофимов Н.В. Коррозионностойкие литейные магниевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 15–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-15-23.
7. Мухина И.Ю. Теоретические предпосылки и практические аспекты повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. №2. С. 12–15.
8. Волкова Е.Ф., Акинина М.В., Мостяев И.В. Пути повышения основных механических характеристик магниевых деформируемых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №10 (58). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-2-2.
9. Zhang X., Dai J., Zhang R., Ba Z., Birbilis N. Corrosion behavior of Mg–3Gd–1Zn–0.4Zr alloy with and without stacking faults // Journal of Magnesium and Alloys. 2019. No. 7. P. 240–248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.02.009>.
10. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. №1-I. С. 5–12.
11. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. №1–2. С. 5–14.
12. Гаранин В.Г. Применение спектрометра «Гранд-эксперт» для определения состава металлов и сплавов на основе магния, титана и алюминия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. №1. Ч. 2. С. 79–88.
13. Каблов Е.Н., Волкова Е.Ф., Филонова Е.В. Влияние P3Э на фазовый состав и свойства нового жаропрочного магниевых сплава системы Mg–Zn–Zr–P3Э // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. №7 (745). С. 19–26.
14. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Морозова Г.И. Особенности формирования структуры и фазового состава деформированных полуфабрикатов из серийного сплава МА14 // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 8–15.
15. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
16. Карпов Ю.А. Аналитический контроль металлургического производства. М.: Металлургия, 1995. С. 97–107.
17. Отто М. Современные методы аналитической химии в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. I. 416 с.
18. Fariñas J.C., Rucandio I., Pomares-Alfonso M.S. et al. Determination of rare earth and concomitant elements in magnesium alloys by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // Talanta. 2016. No. 154. P. 53–62. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.03.047.
19. Дворецков Р.М., Барановская В.Б., Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф. Определение редкоземельных металлов в магниевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Измерительная техника. 2019. №4. С. 62–66.
20. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

УДК 620.1:678.747.2

А.И. Гуляев¹, Н.О. Яковлев¹, Е.И. Орешко¹**ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ РОСТА МЕЖСЛОЕВОЙ ТРЕЩИНЫ ПРИ НАГРУЖЕНИИ УГЛЕПЛАСТИКА ПО РАЗЛИЧНЫМ МОДАМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-99-108

Экспериментально определены характеристики межслойной трещиностойкости в условиях нормального отрыва (мода I), поперечного сдвига (мода II) и комбинированного нагружения (при различных соотношениях отрыва и сдвига) однонаправленного эпоксиполисульфонового углепластика. На основании результатов фрактографического анализа выявлены характерные элементы микрорельефа излома и представлено изменение микростроения поверхностей разрушения при изменении условий нагружения. Предложена схема формирования микрорельефа сдвига для углепластика с непрерывной фазовой морфологией полимерной матрицы.

Ключевые слова: полимерный композит, трещиностойкость, смешанная мода I+II, механика разрушения, анализ причин разрушения, расслоение, фазовая морфология, фрактография.

A.I. Gulyaev¹, N.O. Yakovlev¹, E.I. Oreshko¹**FRACTOGRAPHY FEATURES OF INTERLAMINAR CRACK GROWTH IN CARBON FIBRE REINFORCED PLASTIC UNDER VARIOUS MODE LOADING**

The interlaminar fracture toughness characteristics were experimentally determined under conditions of opening (mode I), forward shear (mode II), and combined loading (at various opening and shear ratios) of unidirectional epoxy polysulfone carbon fiber reinforced plastic. Based on the results of fractographic analysis, the fracture microrelief characteristic elements are identified and the change in the microstructure of the fracture surfaces with changing loading conditions is presented. A scheme is proposed for the formation of a shear microrelief for carbon fiber polymer composite with a matrix continuous phase morphology.

Keywords: polymer composite, fracture toughness, mixed mode I+II, fracture mechanics, failure analysis, delamination, phase morphology, fractography.

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

С самого начала применения полимерных композитов в качестве конструктивных материалов их рассматривали как универсальную замену металлическим сплавам (концепция «черного металла»). Первое поколение углепластиков характеризовалось хрупкими полимерными матрицами и, ввиду еще только формировавшегося понимания взаимосвязи «состав–технология–структура–свойства», обладало различными дефектами и несовершенствами строения. Однако коренная причина проблем прочности и надежности конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) заключалась в неверном подходе к использованию уникальных свойств

композитов и попытках получить из анизотропного материала квазиизотропный. Согласно работе [1], современный уровень физико-механических свойств ПКМ не обеспечивает требуемую прочность силового набора планера с традиционными конструктивно-силовыми схемами на основе тонкостенных обшивочных панелей. Существующие полимерные матрицы не позволяют в полной мере реализовать рекордные удельные прочностные свойства углеродных волокон в конструкциях такого типа. Поэтому в настоящее время научно-исследовательские работы направлены, с одной стороны, на поиск альтернативных силовых конструктивных элементов, позволяющих в большей степени реализовать свойства углеродных волокон [1], с другой стороны, на разработку новых полимерных матриц с повышенными упруго-прочностными и диссипативно-релаксационными характеристиками и ПКМ на их основе [2–6]. Основная функция матрицы в непрерывно-волоконистых полимерных композитах – равномерно распределять нагрузку между армирующими волокнами. Однако при эксплуатации конструкции из ПКМ подвергаются механическим воздействиям, при которых важным условием сохранения их работоспособности является способность матрицы сопротивляться инициированию и распространению трещин [7].

Проблеме безопасной повреждаемости авиаконструкций из ПКМ, в частности вопросам накопления повреждений и разрушения композитов, в последние десятилетия уделяют особенное внимание [7, 8]. Сложность данных вопросов обусловлена разнообразием структур армирования ПКМ, что определяет различные типы разрушения волоконистых композитов [7, 8]. Даже в случае однонаправленных ПКМ резко выраженные ортогонально-анизотропная (ортотропная) и слоисто-гетерогенная структуры затрудняют обобщенный анализ нагружения и сопротивления росту произвольно расположенных трещин [8]. Межслоевая трещиностойкость слоистых ПКМ характеризуется наименьшими значениями по сравнению с другими видами трещиностойкости. В связи с этим именно межслоевые трещины считаются наиболее опасными, а показатели межслоевой трещиностойкости – наиболее критичными для работоспособности материала (особенно в поврежденном состоянии). Следует также отметить, что при нагружении материала в направлении армирования (например, на сжатие) его разрушение может произойти ввиду распространения межслоевых трещин.

Наряду с расположением макроплоскости трещины относительно осей ориентации волокон и плоскостей слоев определяющими для анализа накопления повреждений и разрушения ПКМ являются особенности перемещения берегов трещины. Принято выделять три основных типа полей напряжений в вершине трещины: I – нормальный отрыв, II – поперечный сдвиг и III – продольный сдвиг [8]. Во многих случаях произвольные поля напряжений и смещений в окрестности вершины трещины могут быть представлены в виде суммы полей напряжений и смещений типов I, II и III – такие трещины называют трещинами смешанного типа [8]. Для полимерных композитов на основе хрупких матриц показатели трещиностойкости по *моде* I значительно ниже таковых по *моде* II [9], поэтому для таких композитов наиболее критичными считают показатели трещиностойкости в условиях отрыва и полагают, что для любого типа раскрытия трещины вклад отрыва будет определяющим (за исключением случаев существенного вклада сдвиговой составляющей). Современные критерии разрушения учитывают тот факт, что в реальных условиях могут распространяться трещины смешанного типа без существенного преобладания какой-либо *моды*. В связи с этим большое внимание в настоящее время уделяется определению трещиностойкости по смешанной *моде* [9, 10].

Ввиду особого значения показателей межслоевой вязкости разрушения для безопасной эксплуатации конструкций из ПКМ научно-исследовательские работы направлены на разработку способов повышения межслоевой трещиностойкости. Задачу повышения межслоевой трещиностойкости ортотропно-армированных ПКМ решают преимущественно следующими способами:

- физическое, химическое и физико-химическое модифицирование связующего до его совмещения с армирующим наполнителем [11];
- трансверсальное упрочнение и аналогичные способы [12, 13];
- введение модификатора (в виде пленки, нетканого материала, порошка) между слоями заготовки ПКМ [14].

Одним из наиболее эффективных способов повышения диссипативно-релаксационных свойств полимерных матриц является модифицирование связующего термопластами в виде растворимых, ограниченно растворимых или нерастворимых добавок [15]. Для эффективного повышения трещиностойкости ПКМ необходимо выполнение следующих условий [16, 17]:

- выделение термопластичного модификатора в отдельную фазу с определенными параметрами (тип фазовой морфологии, объемная доля, размер и распределение по размерам частиц дисперсной фазы и др.);
- высокая адгезионная прочность связи «реактопласт–термопласт».

Распространение трещин в ПКМ является структурно-зависимым на разных уровнях организации структуры композита (на уровне структуры армирования, на уровне строения матрицы). Основные знания о процессах разрушения предоставляет фрактография: анализ поверхностей изломов в сочетании с информацией о структуре материала. Фрактографический анализ может предоставить ценную информацию при решении следующих задач:

- анализ качества материала и соблюдения технологии его изготовления: проявление на поверхностях изломов признаков дефектов в материале и существенных отклонений от технологических режимов;
- разработка и верификация методов механических испытаний стандартных и конструктивно-подобных образцов – установление по фрактографическим признакам соответствия схемы нагружения ожидаемым условиям деформирования и разрушения;
- установление микромеханизмов разрушения и разработка физически обоснованных критериев разрушения;
- экспертиза эксплуатационных разрушений.

Основные особенности фрактографического анализа композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами, состоят в следующем [18]:

- разнообразие видов разрушения – в направлении армирования, трансслоевое, межслоевое и различные их комбинации в сочетании с разными *модами* разрушения;
- вторичные разрушения – энергия при нагружении поглощается преимущественно не в процессе пластической деформации, а посредством формирования вторичных трещин.

Вследствие данных особенностей характерным является существенно неоднородный излом, при этом обычно трудно установить последовательность стадий разрушения. При межслоевом разрушении ПКМ фрактографическая картина дополнительно усложняется существованием областей преимущественного разрушения по матрице (Matrix-Dominated Fracture Surfaces [18]) и по границе раздела «волокно–матрица» (Fibre-Dominated Fracture Surfaces [18]). Поэтому актуальной задачей является выявление фрактографических признаков прохождения определенных микромеханических процессов в регламентированных условиях нагружения с целью применения характерных элементов микрорельефа изломов в качестве диагностических признаков эксплуатационных разрушений конструкций из ПКМ.

Цель данной работы – систематизировать информативные элементы микрорельефа, формирующегося при межслоевом разрушении углепластиков с сонепрерывной фазовой морфологией (морфологией двух непрерывных фаз) полимерной матрицы, а также поставить в соответствие изменению условий нагружения формоизменение элементов микрорельефа.

Для достижения цели работы решены следующие задачи:

- экспериментально определены характеристики межслоевой трещиностойкости углепластика в условиях нормального отрыва, поперечного сдвига и комбинированного нагружения (при различных соотношениях отрыва и сдвига);
- проведен фрактографический анализ испытанных образцов с соотнесением морфологии изломов с условиями и направлением распространения межслоевой трещины;
- систематизированы элементы микрорельефа с учетом информации о структуре углепластика;
- описаны микромеханические процессы формирования микрорельефа изломов.

Работа выполнена в рамках реализации научных направлений 2. «Фундаментально-ориентированные исследования, квалификация материалов, неразрушающий контроль» и 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Объектом исследования в данной работе являлся однонаправленный углепластик на основе высокопрочных волокон и эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном.

Межслоевую вязкость разрушения углепластика в условиях нормального отрыва (*мода* I) определяли по методу DCB (Double cantilever beam) на образцах в виде двухконсольной балки прямоугольного сечения. Межслоевую вязкость разрушения углепластика в условиях поперечного сдвига (*мода* II) определяли по методу ENF (End Notched Flexure) на образцах в виде балки прямоугольного сечения с торцевым расслоением. Межслоевую вязкость разрушения углепластика по смешанной *моду* I+II в условиях комбинированного нагружения (при соотношении вкладов нормального отрыва и поперечного сдвига, %: 70/30 и 40/60) определяли методом ММВ (Mixed Mode Bending). Испытания проводили на универсальных электродинамических испытательных машинах Instron ElectroPuls E10000 и Zwick/Roell Z050.

Фрактографические исследования проводили с применением метода растровой электронной микроскопии. На исследуемую поверхность изломов углепластика наносили токопроводящий слой (слой платины толщиной 10–15 нм) на установке для ионного напыления JFC-1600. Исследование проводили на растровом электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 15 кВ. Получены изображения поверхностей разрушения углепластиков в режиме вторичных электронов при увеличениях от $\times 200$ до $\times 10000$. На всех представленных в работе фотографиях изломов направление распространения межслоевой трещины – слева направо.

Результаты и обсуждение

В таблице приведены экспериментально определенные характеристики межслоевой трещиностойкости в условиях нормального отрыва, поперечного сдвига и комбинированного нагружения углепластика.

Характеристики межслоевой трещиностойкости

Вязкость разрушения, кДж/м ²			
по <i>моду</i> I, G_{Ic}	по смешанной <i>моду</i> , $G_{(I+II)c}$		по <i>моду</i> II, G_{IIc}
	I (70%) + II (30%)	I (40%) + II (60%)	
0,49 (5,5%)*	0,48 (4,0%)	0,40 (8,3%)	0,86 (6,3%)

* В скобках указан коэффициент вариации.

Отношение удельных работ расслоения по *модам* I и II (G_{IIc}/G_{Ic}) составляет 1,76, что характерно для однонаправленных ПКМ с термореактивными матрицами ($G_{IIc} \approx 2G_{Ic}$). Показатели трещиностойкости по смешанной *моду* находятся на уровне или

даже уступают таковым по *моде* I, что не может быть объяснено в рамках макромеханического подхода (по крайней мере с применением однофазных моделей – например, модели Гриффитса–Ирвина).

Рассмотрение особенностей деформирования и разрушения углепластика с межслоевой трещиной целесообразно начать с анализа напряженно-деформированного состояния в окрестностях вершины трещины в зависимости от *моды* нагружения. При комбинированном нагружении образца по методу ММВ рост трещины происходит под действием растягивающих напряжений, направленных нормально к макроплоскости трещины, и сдвиговых напряжений, смещающих поверхности (берега) трещины в направлении, перпендикулярном ее фронту. Распространению магистральной трещины предшествует процесс накопления дефектов (микротрещин) с последующим их ростом и слиянием [19]. На рис. 1 приведено поле напряжений в области, окружающей микротрещину, сформировавшуюся перед фронтом магистральной трещины. В зависимости от соотношения нормальных (σ_I) и сдвиговых (τ_{II}) напряжений, что определяется вкладами нормального отрыва и поперечного сдвига при комбинированном нагружении, плоскость микротрещины может располагаться под различным углом φ к макроплоскости магистральной трещины, при этом ее раскрытие будет осуществляться результирующими растягивающими напряжениями σ_R . При нагружении по *моде* I плоскость микротрещины будет совпадать с макроплоскостью магистральной трещины ($\varphi=0$ градусов). При нагружении по *моде* II угол φ между плоскостью микротрещины и макроплоскостью межслоевой трещины равен 45 градусам. При комбинированном нагружении нормальным отрывом и поперечным сдвигом угол φ будет принимать промежуточные значения, а морфология поверхностей разрушения будет сочетать фрактографические признаки роста трещины по *модам* I и II [9, 18].

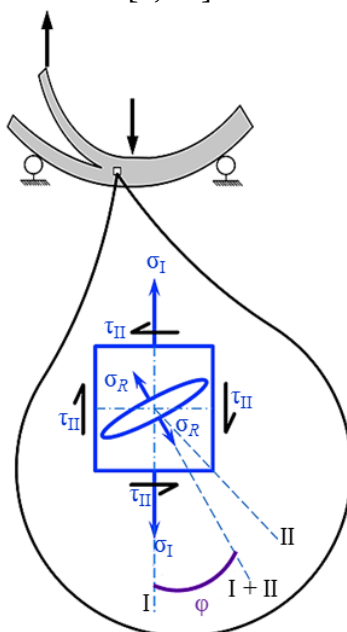


Рис. 1. Напряженно-деформированное состояние в окрестностях вершины межслоевой трещины при нагружении по смешанной *моде* I+II

На рис. 2 приведены изображения общего вида изломов, полученных при различных *модах* раскрытия трещин. Поверхности разрушения при значительной доле нормального отрыва (*моды* I и I+II (70%/30%)) характеризуются сравнительно гладким микрорельефом полимерной матрицы в межволоконном пространстве. Поверхности разрушения при значительной доле поперечного сдвига (*моды* II и I+II (40%/60%)) характеризуются шероховатым рельефом межволоконного пространства. На поверхностях

разрушения по *моду* I и по смешанной *моду* при 70%-ном вкладе нормального отрыва характерными элементами излома являются отслоившиеся волокна, лежащие в произвольных направлениях относительно направления армирования. Наличие данного фрактографического признака свидетельствует о прохождении микромеханического процесса скрепления берегов трещины волокнами с их последующим разрывом. На основании анализа научно-технической литературы можно предположить, что данный микромеханизм реализуется при условии, что прочность волокна на срез выше адгезионной прочности «волокно–матрица» и волокно способно изгибаться без разрушения [18].

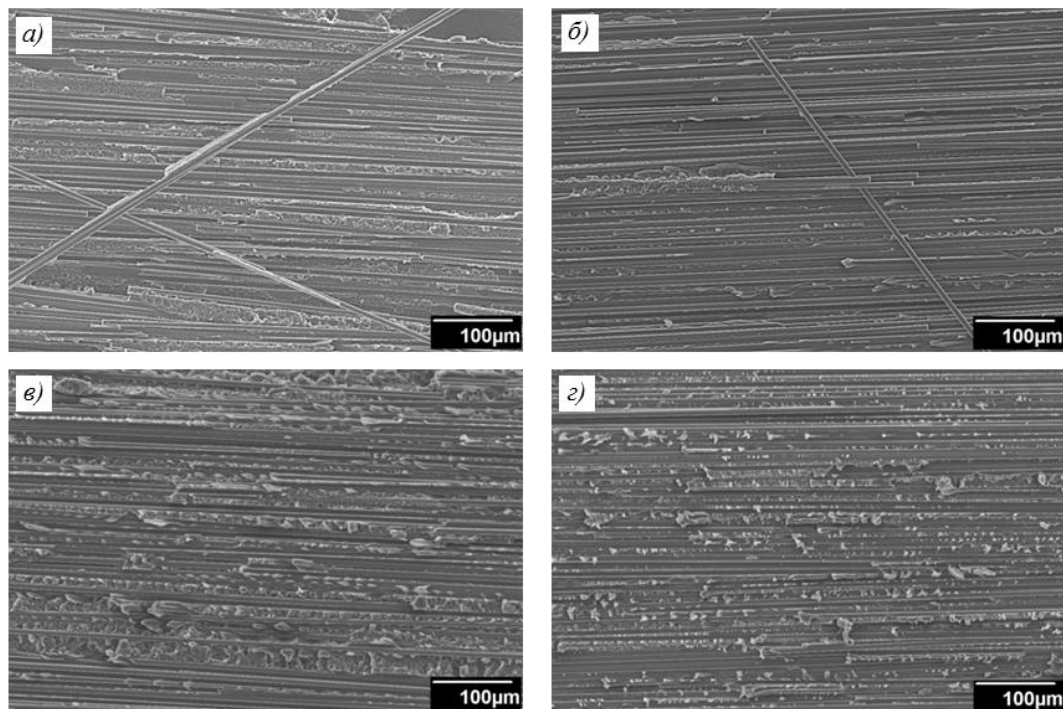


Рис. 2. Изменение общего вида изломов при изменении условий нагружения ($\times 200$):
 а – *мода* I; б – *мода* I+II (70%/30%); в – *мода* I+II (40%/60%); з – *мода* II

По результатам фрактографического анализа выявлены характерные элементы микрорельефа изломов и представлена их трансформация при изменении условий роста межслоевой трещины: нормальный отрыв $\rightarrow$ комбинированное нагружение $\rightarrow$ поперечный сдвиг. В работе [20] описаны характерные фрактографические признаки раскрытия трещины по *модам* I и II в углепластике с сонепрерывной фазовой морфологией полимерной матрицы. Распространенной структурно-морфологической особенностью ПКМ с гетерогенной структурой матрицы, сформировавшейся в результате фазового распада на уровне «реактопласт–термопласт», является наличие обедненного термопластом слоя вокруг волокон армирующего наполнителя [21–23]. Строение излома ПКМ с такой микроструктурой матрицы является выражено структурно-зависимым. Микрорельеф излома в зоне непрерывной фазы эпоксидного реактопласта и в зоне непрерывной фазы термопласта со сферическими эпоксидными доменами существенно различается [20]. Ввиду наличия обедненного термопластом слоя вокруг волокон на изломе в межволоконном пространстве обычно наблюдаются фрактографические признаки деформирования и разрушения термореактивной структурной составляющей. В зонах, обогащенных полимерной матрицей, характерным является микрорельеф, сформировавшийся в результате деформирования и разрушения непрерывной фазы термопласта, включающей сферические эпоксидные домены. На рис. 3 представлено изменение морфологии информативных элементов излома в межволоконном пространстве при изменении условий

нагружения. Плато отрыва в межволоконном пространстве (рис. 3, *а*) переходят в зоны с ручьистым рельефом (рис. 3, *б*) при 70%-ном вкладе отрыва, затем в гребни с фрагментированной подошвой (рис. 3, *в*) при 40%-ном вкладе отрыва и, наконец, становятся гребнями чистого сдвига (рис. 3, *г*).

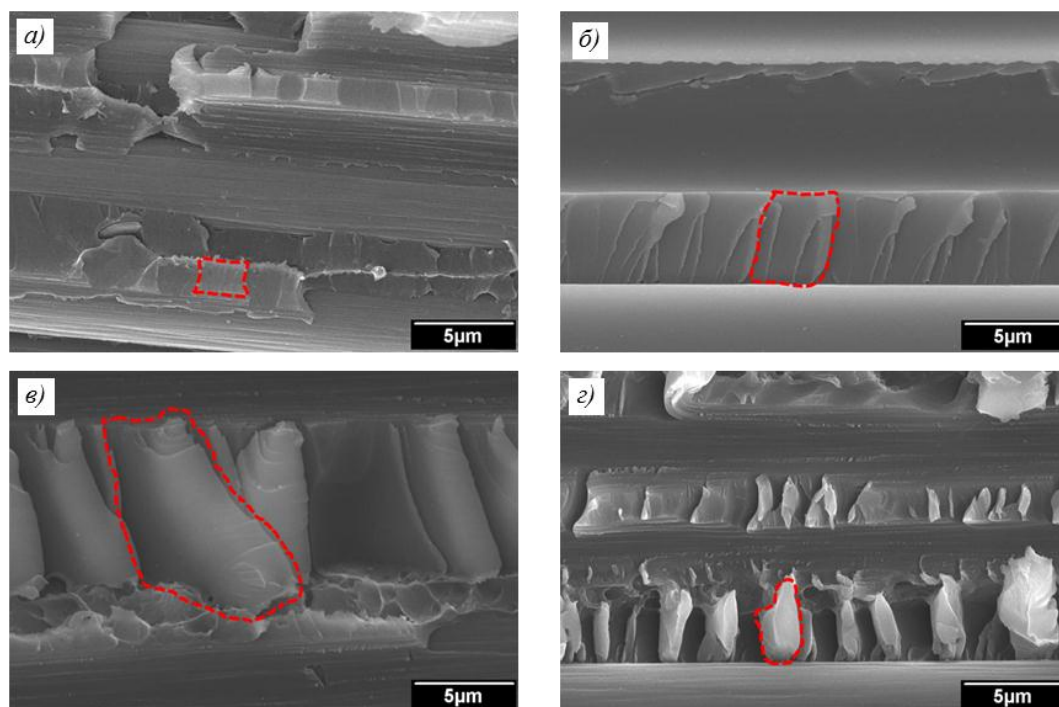


Рис. 3. Изменение микростроения изломов в межволоконном пространстве при изменении условий нагружения ($\times 5000$, информативные элементы излома околонуены):
а – мода I; *б* – мода I+II (70%/30%); *в* – мода I+II (40%/60%); *г* – мода II

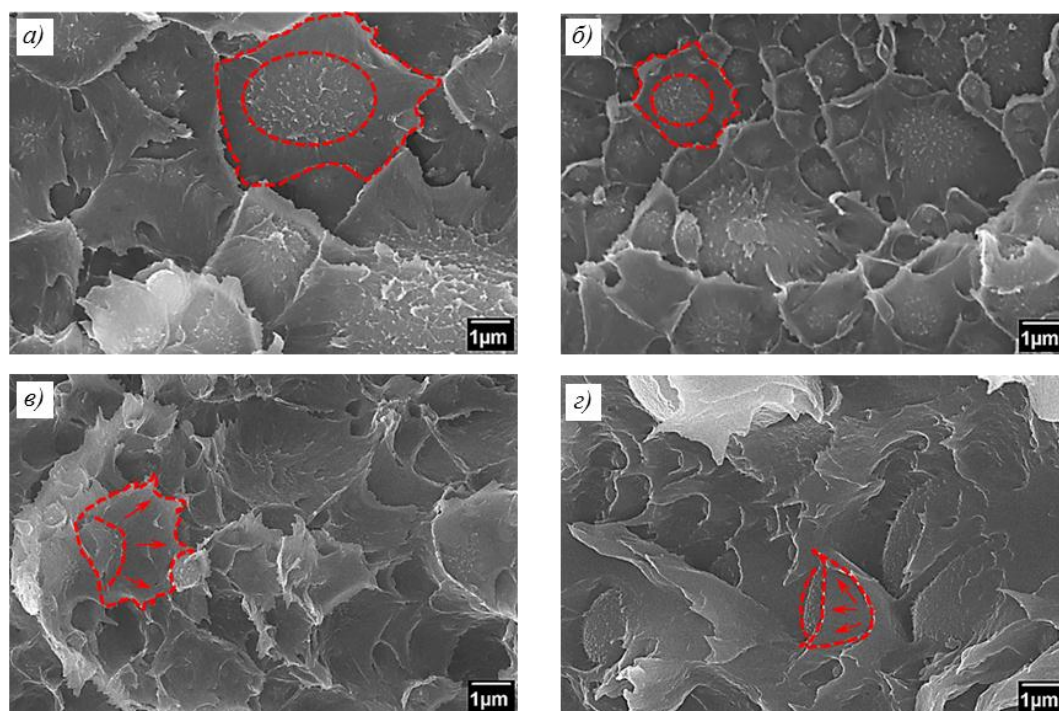


Рис. 4. Изменение микростроения изломов в зоне непрерывной фазы термопласта при изменении условий нагружения ($\times 10000$, информативные элементы излома околонуены):
а – мода I; *б* – мода I+II (70%/30%); *в* – мода I+II (40%/60%); *г* – мода II

В зоне непрерывной фазы термопласта с повышением вклада сдвига в условия раскрытия трещины проявляется все увеличивающийся эффект наволакивания пластичной фазы полисульфона на сравнительно жесткие эпоксидные домены (рис. 4). Микрорельеф поверхностей разрушения в данной зоне предоставляет информацию не только об условиях нагружения, но и об уровне адгезионной прочности связи «реактопласт–термопласт». В случае пониженной адгезионной прочности поверхность эпоксидных доменов гладкая (на ней отсутствует слой термопласта) [20]. Для исследуемых образцов углепластика можно предположить высокий уровень адгезионной прочности связи «реактопласт–термопласт», на что указывают выявленные тяжи термопласта между поверхностью эпоксидных доменов и непрерывной фазой термопласта.

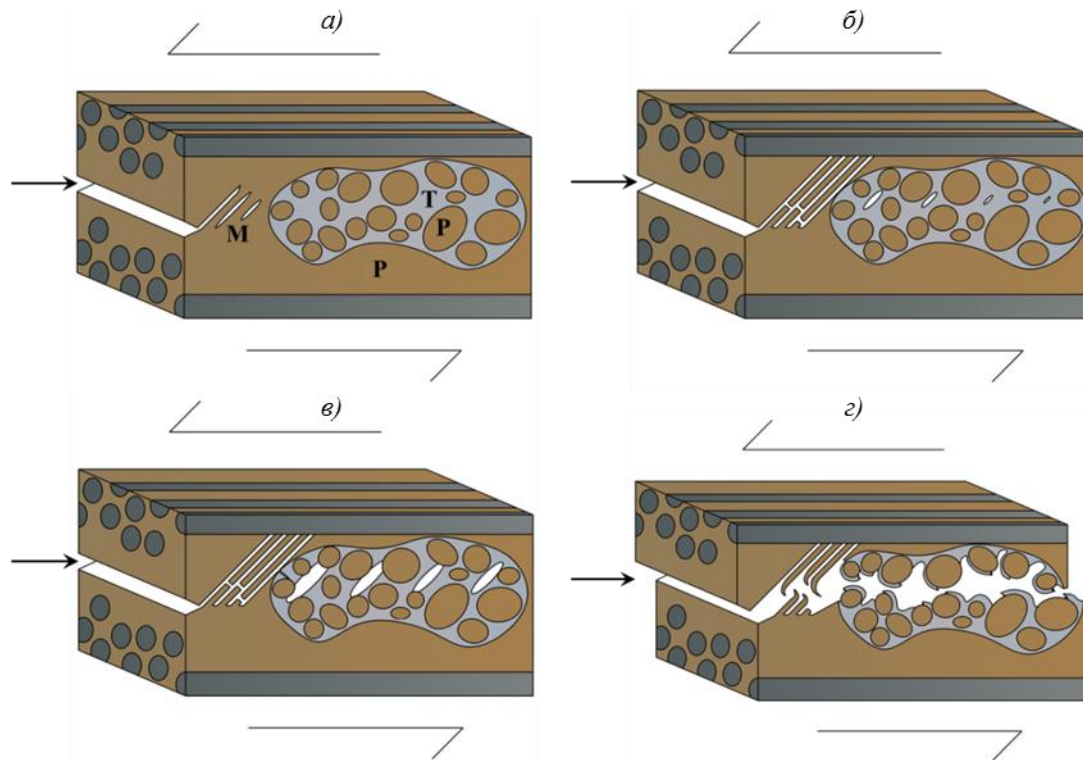


Рис. 5. Формирование микрорельефа сдвига в углепластике с непрерывной морфологией полимерной матрицы (М – микротрещины; Р – фаза реактопласта; Т – фаза термопласта; → – направление роста магистральной трещины; ↗ и ↘ – направление перемещения соответствующей части образца): а–г – стадии 1–4

В монографии [18] описан алгоритм определения направления роста межслоевой трещины в условиях поперечного сдвига при нагружении ПКМ с гомогенной терморепаративной матрицей. Согласно работе [18], в первую очередь требуется определить сторону излома (поверхность межслоевой трещины) с преимущественным разрушением по границе раздела «волокно–матрица»: в данной части образца действовали сжимающие (вдоль осей волокон) напряжения. Направление наклона гребней сдвига на поверхности разрушения данной (сжатой) части образца будет совпадать с ее направлением перемещения и будет противоположно направлению распространения межслоевой трещины [18]. В ПКМ с непрерывной фазовой морфологией матрицы (и тем более в случае морфологии с обращением фаз) такой информативный элемент микрорельефа, как гребни сдвига, может не проявляться (или проявляться в степени, недостаточной для точного определения направления). Информативным элементом микрорельефа излома таких ПКМ может выступать наволакивание термопластичной составляющей

на эпоксидные домены. На сжатой стороне излома направление наволакивания совпадает с направлением роста трещины, на растянутой – направление наволакивания противоположно направлению роста трещины. На основании данных фрактографического анализа и условий нагружения предложена схема и последовательность стадий формирования выявленных элементов микрорельефа. На первой стадии (рис. 5, а) в фазе реактопласта в поле напряжений сдвига формируются микротрещины (микрополости), которые начинают расти в условиях растягивающих напряжений, действующих под углом 45 градусов к макроплоскости трещины. На второй стадии (рис. 5, б) в терморективной составляющей формируются характерные гребни сдвига, а в термопластичной фазе начинают формироваться микрополости, рост которых продолжается на третьей стадии (рис. 5, в) до момента достижения поверхностей эпоксидных доменов. На последней стадии (рис. 5, г) формируются поверхности разрушения с характерным микрорельефом наволакивания ввиду перемещения берегов трещины в противоположных направлениях.

Заключения

Наименьшие значения межслоевой трещиностойкости исследуемого углепластика определены при нагружении по смешанной *моде* I+II (при 40%-ном вкладе нормального отрыва). Данный результат подчеркивает необходимость исследования трещиностойкости не только в условиях нагружения нормальным отрывом (*мода* I) и поперечным сдвигом (*мода* II), но и при комбинированном нагружении для более корректного анализа критических и допустимых повреждений конструкций из ПКМ. Изменению условий нагружения углепластика с межслоевой трещиной поставлено в соответствие формоизменение характерных элементов микрорельефа поверхностей разрушения. Увеличение вклада поперечного сдвига в условия нагружения характеризуется следующими фрактографическими признаками:

- уменьшается количество отслоившихся волокон, лежащих на поверхностях разрушения в произвольных направлениях относительно направления армирования (фрактографический признак скрепления берегов трещины частично отслоившимися волокнами);
- в межволоконном пространстве плато отрыва, характерные для раскрытия трещины по *моду* I, переходят в зоны с ручьистым рельефом при 70%-ном вкладе отрыва, затем в гребни с фрагментированной подошвой при 40%-ном вкладе отрыва и, наконец, становятся гребнями чистого сдвига, характерными для раскрытия трещины по *моду* II;
- в зонах непрерывной фазы термопласта проявляется все увеличивающийся эффект наволакивания полисульфона на сравнительно жесткие эпоксидные домены.

Полученные фрактографические данные могут применяться как диагностические признаки условий разрушения при разработке методик испытания материалов и экспертизе эксплуатационных разрушений.

Предложена схема формирования микрорельефа сдвига в углепластике с сонепрерывной фазовой морфологией полимерной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиченков М.Ч., Кондаков И.О., Шаныгин А.Н. Новый подход к созданию легких и надежных силовых композитных авиаконструкций // Научный Вестник МГТУ ГА. 2016. №6. С. 127–136.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
4. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
5. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
6. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. №2. С. 37–42.
7. Ушаков А.Е. Общая постановка и схема решения задачи обеспечения безопасности авиаконструкций из ПКМ с учетом их повреждаемости // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. №4. С. 339–347.
8. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отвержденных полимерных композиций. М.: Химия, 1991. 336 с.
9. Greenhalgh E.S. Characterisation of mixed-mode delamination growth in carbon-fibre composites: thesis, PhD. London: Imperial College, 1998. 306 p.
10. Charalambous G., Allegri G., Hallett S.R. Temperature effects on mixed mode I/II delamination under quasi-static and fatigue loading of a carbon/epoxy composite // Composites: Part A. 2015. Vol. 77. P. 75–86.
11. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. №9. С. 10–17.
12. Mouritz A.P., Chang P., Cox B.N. Flexural properties of z-pinned laminates // Composites Part A. 2007. Vol. 38. P. 244–251.
13. Платонов А.А. Полимерные композиционные материалы на основе прошитого наполнителя с повышенной ударостойкостью // Авиационные материалы и технологии. 2014. №4. С. 43–47.
14. Lin S., Cai Q., Ji J. et. al. Electrospun nanofiber reinforced and toughened composites through in situ nano-interface formation // Composite Science and Technology. 2008. Vol. 68. P. 3322–3329.
15. Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2016. №1. С. 3–15.
16. Mimura K., Ito H., Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 4451–4459.
17. Pearson R.A., Yee A.F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide) // Polymer. 1993. Vol. 34. No. 17. P. 3658–3670.
18. Greenhalgh E.S. Failure analysis and fractography of polymer composites. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. 528 p.
19. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978. 294 с.
20. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Крылов В.Д., Лашов О.А. Применение фрактографического анализа при исследовании межслоевого разрушения ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 65–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-65-73.
21. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Бухтеев А.Е. и др. Совместимость и эволюция фазовой структуры смесей полисульфон–отверждающиеся эпоксидные олигомеры // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2003. №7. С. 1148–1159.
22. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2016. №5. С. 439–447.
23. Гуляев А.И., Яковлев Н.О., Шуртаков С.В., Лашов О.А. Влияние температуры и климатического воздействия на механизм межслоевого разрушения углепластика по моде I // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №10. С. 23–30.

УДК 66.045.3:678.6

А.В. Зувев¹, Ю.П. Заричняк², М.Г. Размахов¹**ПРЕДПОСЫЛКИ К ВЫБОРУ МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ
ВЫСОКОПОРИСТЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ
И РАСЧЕТА ТЕПЛОПЕРЕНОСА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-109-118

Рассматриваются предпосылки для построения модели структуры высокопористого волокнистого материала, применяемого в качестве основного компонента тепловой защиты, в том числе и на внешней поверхности высокоскоростных летательных аппаратов. Показана возможность учета влияния технологических параметров (с применением модели структуры) на теплопроводность на примере формования полуфабриката высокопористого волокнистого материала с нефиксированными контактами.

Ключевые слова: высокопористые волокнистые материалы, модель структуры, теплопроводность, расчет.

A.V. Zuev¹, Yu.P. Zarichnyak², M.G. Razmahov¹**PREREQUISITES FOR THE SELECTION OF THE STRUCTURE MODEL
OF HIGHLY POROUS FIBROUS MATERIALS TO TAKE INTO ACCOUNT
THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS
AND THE CALCULATION OF HEAT TRANSFER**

The prerequisites for selecting and constructing a model of the structure of a highly porous fibrous material used as the main component of thermal protection, including on the outer surface of high-speed aircraft, are considered. The possibility is shown through the model of the structure of taking into account the influence of technological parameters on thermal conductivity by the example of forming a semi-finished product of highly porous fibrous material with unfixed contacts.

Keywords: highly porous fibrous materials, structure model, thermal conductivity, calculation.

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

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» [Federal state Autonomous Education Institution of Higher Education «ITMO University»]; e-mail: abit@cde.ifmo.ru

Введение

С использованием теории обобщенной проводимости, разработанной в основном в работах [1, 2], проведены расчеты теплопроводности, подробно изложенные в статьях [3–5], для варианта материала на основе волокон из аморфного оксида кремния. Этот материал стал основным компонентом внешней тепловой защиты воздушно-космических аппаратов Space Shuttle, «Бор» и «Буран» [6–14].

Появление и распространение высокопористых материалов, работающих в широком диапазоне температур, привело к развитию представлений об особенностях комбинированного теплопереноса в таких средах, теоретическому и экспериментальному изучению теплофизических и оптических свойств, определению влияния на них характеристик

структуры композиционных материалов, что нашло отражение, например, в работах [15–20]. Основной эксплуатационной характеристикой теплоизоляционных материалов, в том числе и на основе волокон из оксида кремния, является теплопроводность. Для этого класса материалов характерна теплопроводность при температуре 20°C и нормальном атмосферном давлении – от 0,04 Вт/(м·К), при плотности 0,14 г/см³, что делает их весьма привлекательными для подвижных транспортных средств и в первую очередь для летательных аппаратов. Известно, что материалы этого класса использовались в качестве основного компонента внешней тепловой защиты во всех летательных аппаратах Space Shuttle (материалы марок Li-900 и Li-2200) и «Буран» (материалы марок ТЗМК-10 и ТЗМК-25) – см. таблицу. В СССР конструкция внешней тепловой защиты отрабатывалась на предшественнике орбитального корабля «Буран» – аппарате «Бор-4», под руководством Главного конструктора Г.Е. Лозино-Лозинского. Высокопористый волокнистый материал использовался в виде отформованной плитки с покрытием, которое защищает ее от аэродинамического воздействия в полете и обеспечивает требуемые оптические характеристики [20–22]. В последнее время основные конструктивные решения, использованные в аппаратах серии «Бор», включая общую компоновку летательного аппарата, рассматриваются как перспективные.

Свойства теплоизоляционных материалов [7, 8]

Свойства	Значения свойств для теплоизоляционного материала			
	ТЗМК-10	Li-900 (США)	ТЗМК-25	Li-2200 (США)
Плотность, г/см ³	0,15	0,144	0,25	0,35
Рабочая температура, °C	До 1250	До 1260	До 1250	До 1260
Теплопроводность, Вт/(м·К) ($P=0,1$ МПа, температура 20°C)	0,05	0,05	0,06	0,06

Интервал рабочих температур материалов на основе волокон из оксида кремния – от -150°C (на неосвещенной солнцем поверхности аппарата на орбите и в качестве теплоизоляции топливных баков) до +1250°C при спуске в плотных слоях атмосферы. Для вариантов теплоизоляции на волокнах из более тугоплавких оксидов, карбидов и нитридов (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC, Si_3N_4) рабочие температуры могут возрастать до 1500–1700°C и более. С ростом рабочей температуры все более востребованным становится исследование оптических свойств теплоизоляционных материалов, которые все в большей степени определяют теплоперенос [3, 8, 23, 24]. Коэффициент ослабления излучения, проходящего через полупрозрачную высокопористую волокнистую среду, может быть оценен с использованием теории Ми.

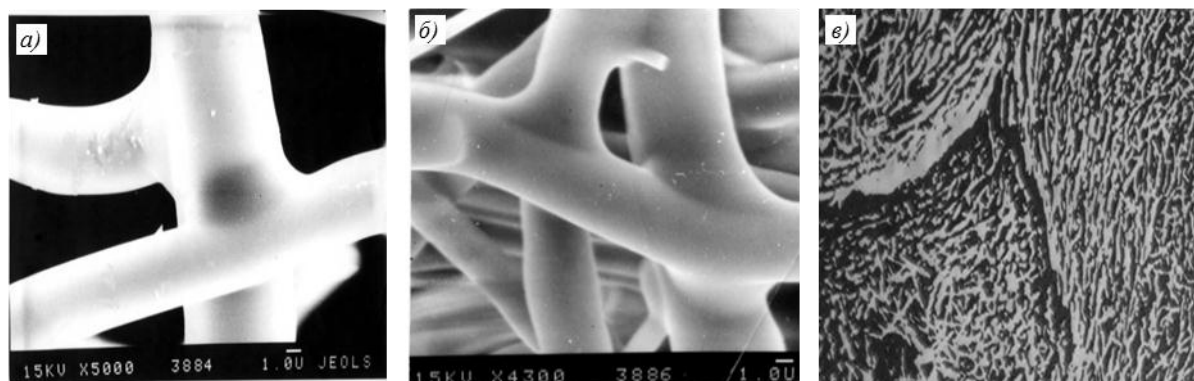


Рис. 1. Структура высокопористого волокнистого материала марки ТЗМК-10:
а, б – места контакта волокон [5]; в – глобулы [25]

Структура высокопористых волокнистых материалов марок ТЗМК-10 и ТЗМК-25 (рис. 1) представляет собой совокупность волокон из аморфного оксида кремния со средним диаметром ~ 2 мкм и различаются между собой только плотностью (см. таблицу). В ряде случаев возможно образование внутри материала комков волокон по форме, близких к шарам диаметром ~ 1 мм, – глобул [25]. Жесткость контактов между волокнами обеспечивается за счет связующего, состоящего из оксида кремния. Вследствие формования полуфабриката на стадии изготовления плитки из волокнистого материала возникает преимущественная ориентация волокон.

Материалы и методы

Для решения задачи о влиянии характеристик отдельных элементов структуры на теплопроводность и построения модели структуры материала наиболее эффективно использовать теорию обобщенной проводимости. Такой подход позволяет, выбрав модель структуры композиционного материала, рассчитать ее результирующую, эффективную теплопроводность, т. е. свойство, измеряемое в эксперименте, как функцию характеристик структуры. В данном случае теплопроводность может быть определена в зависимости от плотности теплоизоляционного материала и свойств материала волокна, диаметра волокна, его ориентации в пространстве, характеристик газовой среды. Влиянием контактов волокон на теплоперенос в жестких волокнистых материалах можно пренебречь, так как значения теплопроводности материалов контакта и волокон совпадают, границы между волокном и контактом отсутствуют, уменьшение поперечного сечения по сравнению с волокном в контакте отсутствует (рис. 1). Используя модели, которые описывают формирование структуры в зависимости от параметров технологических процессов, можно представить ряд характеристик структуры, а следовательно, и теплопроводность в зависимости от этих параметров.

Предварительно следует сформулировать некоторые основные понятия. *Элементарная ячейка* структуры – это конструкция, отражающая особенности структуры, которая при многократном повторении во все стороны позволяет получить структуру исследуемого композиционного материала. Определение основных понятий и алгоритм построения моделей структуры приведены в работах [1, 2].

Представительный элемент структуры – это минимально возможный объем из набора элементарных ячеек, который обладает свойствами всего материала, при условии, что в представительном элементе, как и в ячейке, соблюдены свойства и средние для материала объемные доли компонентов. Введение такого понятия, как представительный элемент структуры, для рассматриваемых материалов вполне оправдан, поскольку некоторое число волокон, ничем не обусловленное, не обладает характеристиками материала. Рассматриваемый класс материалов вследствие малой плотности представляет собой среду, которая полупрозрачна для теплового излучения. По этой причине представительный элемент структуры, как минимально возможный объем, будет прозрачен, в то время как объем волокнистого материала при толщинах, превышающих оптическую толщину при выбранной температуре, будет средой непрозрачной.

Рассмотрим несколько известных решений по построению модели структуры или ее отдельных элементов, не претендуя на полноту обзора многочисленных моделей, появление которых определяется популярностью высокопористых волокнистых материалов в качестве высокоэффективной теплоизоляции.

В работах [1, 2, 26, 27] в качестве модели элементарной ячейки структуры высокопористого волокнистого материала используют три взаимно перпендикулярных бруса, сходящихся в одной точке. Вероятно, это одна из самых ранних моделей. Замена волокна, имеющего круглое поперечное сечение, на брус с квадратным поперечным

сечением значительно упрощает расчет. Такую же модель ячейки используют в работе [28]. В работе [27] рассматриваются разные виды контакта. В статьях [3, 17] принимают, что поперечное сечение волокна пропорционально доли волокон, ориентированных в этом же направлении. Авторы этих работ не делают явных различий между элементарной ячейкой и представительным элементом структуры, хотя использование понятия представительного элемента структуры достаточно важно. Как отмечалось ранее, для рассматриваемых материалов возможно образование комков волокон – глобул. Если объем глобулы больше объема представительного элемента структуры, то о ее свойствах можно судить как о свойствах материала соответствующей плотности. Если нет, то они должны быть определены отдельно. Для рассматриваемого материала глобула больше представительного элемента. Это позволяет сохранить известный подход к построению модели структуры композиционного материала. В данном случае структура может быть представлена моделью зернистого материала, где все зерна обладают одинаковыми свойствами. В более общем случае при описании структуры многокомпонентных композиционных материалов приходится разбивать структуру на подструктуры и для каждой из них формулировать модель.

К недостаткам ячейки из трех взаимно перпендикулярных волокон можно отнести то, что все три волокна пересекаются в одной точке, т. е. в одном контакте (рис. 2), а это не соответствует высокой пористости материала. Увеличение расстояния между контактами в большей степени соответствует приближениям, принимаемым при расчете радиационного теплопереноса, при учете влияния технологических факторов и расчете модуля упругости для системы, повторяющей элементарную ячейку (рис. 3, а), из стержней круглого сечения. В работе [27] для учета высокой пористости предложена ячейка, в которой места контактов волокон, пересекающих данные места в разных направлениях, разнесены, а в одном направлении либо совмещены, либо одно из волокон вообще не касается других. Такую модель ячейки сложно использовать для расчета влияния технологических факторов. Однако одновременно с учетом того, что вероятность пересечения трех волокон в одном месте контакта мала, появляется другая проблема. Ячейка, представленная на рис. 3, а, очевидно, обладает анизотропией свойств [4, 5]. Увеличение одного размера в 2 раза по сравнению с другими обусловлено равновероятным расстоянием одного волокна от двух других – это свойство модели ячейки структуры, а сам материал может быть изотропным. Это несоответствие устраняется введением понятия представительного элемента структуры высокопористого волокнистого материала, который изначально изотропен, а анизотропия возникает только вследствие тех или иных факторов – например, формования полуфабриката с неотвержденными контактами волокон. Эта анизотропия может быть рассчитана и определена как функция параметров технологического процесса [5].

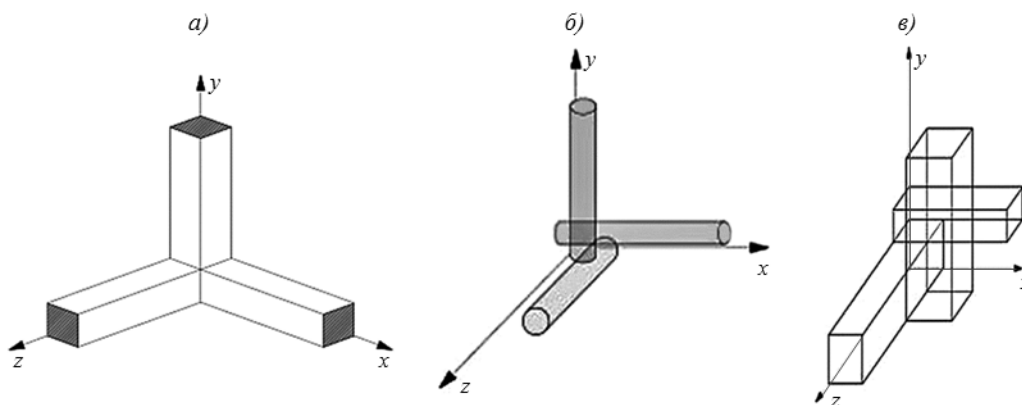


Рис. 2. Варианты ячеек структуры высокопористых волокнистых материалов

Задачу о выборе представительного элемента структуры авторы статьи [5] решали из чисто геометрических соображений. Раз элементарная ячейка получается анизотропной, то выбирается такая конструкция из анизотропных ячеек, которая будет изотропной. Решение такой задачи – куб с одинаковым набором ячеек всех ориентаций и при этом обладающий изотропией свойств (рис. 3, б). Поскольку соединение таких ячеек друг с другом в общем случае невозможно без разрыва волокна, то сторона такого куба выбрана равной тройной средней длине волокна. В результате при средней длине волокна 100–200 мкм длина ребра куба (представительного элемента) составит 300–600 мкм, что меньше размеров глобулы. Это позволяет определять свойства глобулы как свойства волокнистого материала соответствующей плотности.

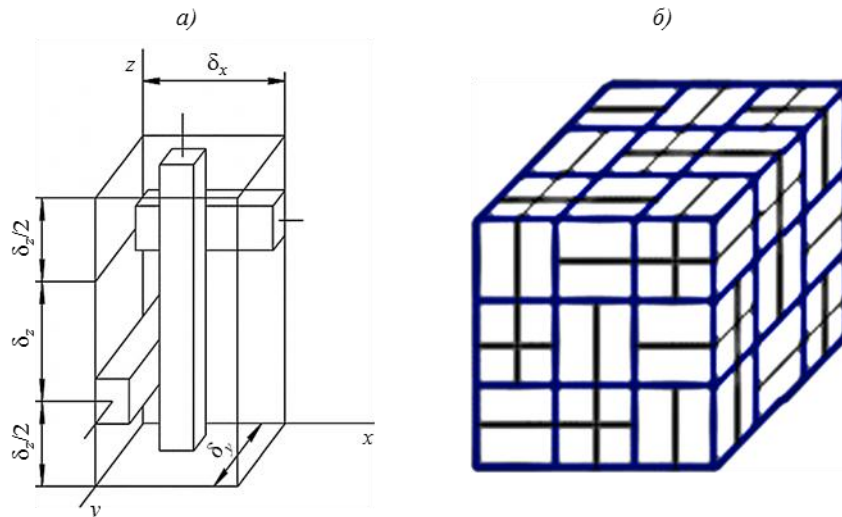


Рис. 3. Модель структуры высокопористого волокнистого материала [5]:

а – элементарная ячейка – вариант с одинаковым расстоянием между волокнами $\delta_x = \delta_y = \delta_z$;
б – представительный элемент структуры – сторона куба $6\delta_i$

Рассмотрим влияние процесса формования на изменение структуры. При формовании полуфабриката пульпа из волокон с неотвержденным связующим загружается в форму. Рассмотрим вариант, когда часть волокон объединена в глобулы, имеющие плотность больше, чем масса волокон вне глобул. Представим структуру пульпы в виде зернистого материала, где зерна, имеющие форму шара, – глобулы. При формовании менее плотная волокнистая масса, не вошедшая в глобулы, оказывается между ними и условно отнесена к порам зернистой системы.

Работа на сжатие пульпы может быть представлена в виде суммы работ на сжатие глобулы с оболочкой, переупаковку глобул, их уплотнение и трение волокнистой массы о стенки формы. Последнее слагаемое связано с давлением при формовании через коэффициент Пуассона пульпы (μ_p). Давление на боковую стенку $P_{ст}$ связано с давлением сжатия пульпы P :

$$P_{ст} = \frac{\mu_p}{1 + \mu_p} \cdot P.$$

Для жесткого материала с фиксированными местами контактов $\mu \approx 0,05$. Очевидно, что для пульпы значение коэффициента еще меньше, поэтому этим слагаемым пренебрегаем. Переупаковкой глобул также можно пренебречь, поскольку они мягкие и их скольжение относительно друг друга несущественно.

При расчете деформации глобулы радиусом r_g выражение для внутренних напряжений в частице под действием давления P имеет вид [29, 30]:

$$\sigma_s = \frac{1}{G} \cdot P \cdot \rho_{\text{п}} \cdot g \cdot h(1-\xi), \quad \xi = \frac{\Delta r_g}{r_g},$$

где h , G – высота и вес слоя пульпы, отнесенный к единице площади; $\rho_{\text{п}}$ – плотность пульпы; g – ускорение свободного падения; ξ – относительная деформация глобулы радиусом r_g .

Условие прекращения деформации глобулы можно оценить из равенства внутренних напряжений σ_s [29, 30] при сжатии по пятну контакта двух глобул радиусом r каждая и силы (F) поверхностного натяжения связующего $\sigma_{\text{п.н}}$ при деформации места контакта с периметром L_k , которую в первом приближении представим в виде

$$F = \frac{1}{V_g} \cdot \sigma_{\text{п.н}} \cdot L_k \cdot N_k,$$

тогда

$$\int_0^{r_g} \frac{\sigma_s}{r} \cdot 4\pi r^2 \cdot dr = \frac{1}{V_g} \cdot \sigma_{\text{п.н}} \cdot L_k \cdot N_k,$$

$$V_g = \frac{4}{3} \cdot \pi r_g^3, \quad N_k = V_g / \delta^3,$$

где V_g – объем глобулы; N_k – число контактов волокон в глобуле; принимаем, что периметр контакта $L_k = 4d_b$; δ – среднее расстояние между волокнами, которое можно определить через объемные концентрации компонентов [1],

$$\delta = d_b [\pi/2 \cdot (1 + v_{\text{св}} \cdot \rho_{\text{св}} / \rho_{\text{в}}) \rho_{\text{в}} / \rho_{\text{м}}]^{1/2},$$

где d_b – средний диаметр волокна; $v_{\text{св}}$ – объемная доля связующего; $\rho_{\text{св}}$, $\rho_{\text{в}}$, $\rho_{\text{м}}$ – соответственно плотность связующего, волокна и волокнистого материала (примем $\rho_{\text{св}} = \rho_{\text{в}}$).

С учетом принятых приближений можно определить связь относительной деформации при формовании плитки и силы поверхностного натяжения связующего или, вводя вес волокнистой пульпы $G(h)$, который добавляется к давлению формования, получить степень сжатия по толщине и степень анизотропии волокон по толщине плитки:

$$\xi = 1 - \frac{8}{3} \cdot \frac{\sigma_{\text{п.н}}}{P} \cdot \frac{G}{h} \cdot \frac{d_b \cdot r_g}{\rho_{\text{п}} \cdot g \cdot \delta^3}.$$

Из анализа полученного выражения следует, что с уменьшением силы поверхностного натяжения и ростом давления формования значение $\xi \rightarrow 1$, т. е. глобула будет раздавлена.

В результате формования образуется преимущественная ориентация волокон. Примем, что доля волокон в направлении i – N_{Bi} , пропорциональна диаметру глобулы в этом направлении. При условии сжатия ячейки в направлении, например, z и с учетом, что

$$N_{\text{Bx}} + N_{\text{By}} + N_{\text{Bz}} = 1, \quad N_{\text{Bx}} = N_{\text{By}},$$

получим

$$2N_{\text{Bx}} + N_{\text{Bz}} = N_{\text{Bx}} \left(2 + \frac{r_{\text{gz}}}{r_{\text{gx}}} \right) \quad \text{и} \quad N_{\text{Bx}} = N_{\text{By}} = (3 - \xi_z)^{-1}, \quad N_{\text{Bz}} = (1 - \xi_z) / (3 - \xi_z).$$

По определению

$$N_{\text{Bx}} = N_{\text{By}} = \frac{\delta_x}{\delta_x + \delta_y + 2\delta_z} = \frac{\delta_y}{\delta_x + \delta_y + 2\delta_z}, \quad N_{\text{Bz}} = \frac{2\delta_z}{\delta_x + \delta_y + 2\delta_z}.$$

Окончательно получаем для случая сжатия ячейки вдоль оси z после формования:

$$\delta_z = \delta_x(1 - \xi_z),$$

$$\delta_x = \delta_y = \delta \sqrt{\frac{2 - \xi_z}{2(1 - \xi_z)}}.$$

При сжатии по оси x :

$$\delta_x = \delta/2 \sqrt{\frac{4 - \xi_x}{1 - \xi_x}},$$

$$\delta_z = \delta_y = \delta/2 \cdot [(4 - \xi_x)(1 - \xi_x)]^{1/2}.$$

Аналогично – при сжатии по оси y . Оси выбраны как показано на рис. 3, *a*.

Расчет теплопроводности высокопористых волокнистых материалов с использованием расстояний между волокнами, образовавшимися в результате формования полуфабриката, приведен в работе [5].

Результаты и обсуждение

Результаты расчета эффективной теплопроводности с использованием модели структуры, представленной на рис. 3, совпадают с результатами измерений для материалов на волокнах SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, SiC и Si_3N_4 с плотностью от 100 до 300 кг/м³ в диапазоне температур от 20 до 1700°C в вакууме и среде аргона при давлениях от 10⁻² до 10⁵ Па в пределах погрешности эксперимента [4]. Относительная погрешность измерения теплопроводности оценена в $\pm(15-20)\%$.

На рис. 4 приведены результаты измерения и расчета теплопроводности с учетом влияния на структуру сжатия при формовании материала марки ТЗМК-1700 на основе волокон из $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

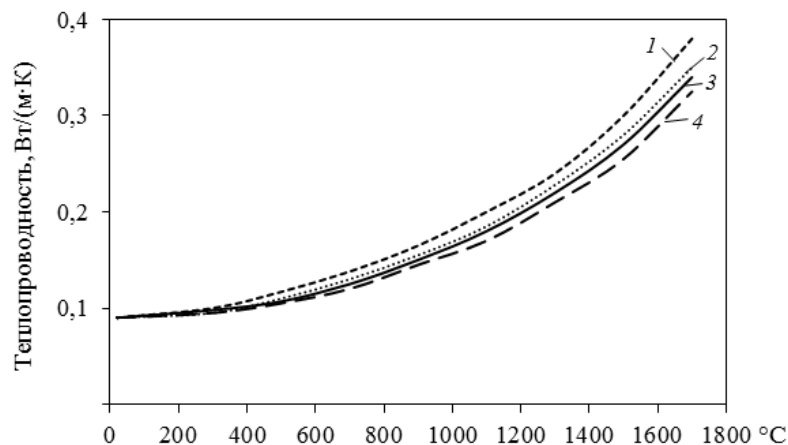


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности материала на основе волокон $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ с плотностью 260–280 кг/м³ (газ – аргон при давлении 10⁵ Па):

1, 3 – эксперимент; 2, 4 – расчет; 1, 2 – теплопроводность в направлении формования; 3, 4 – теплопроводность в направлении, перпендикулярном действию давления при формовании

Результаты расчета меньше измеренных значений теплопроводности высокопористого материала на основе волокон $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ анизотропной структуры и эти отличия не превышают погрешности измерений.

Результаты расчета теплопроводности по ряду других моделей структуры также совпадают с результатами измерений в пределах погрешности эксперимента. Очевидно, что при расчете с использованием модели структуры определяющим фактором является корректное решение тепловой задачи. Как отмечалось, влияние выбранной модели проявится при расчете зависимости теплопроводности от параметров структуры – например, при учете формования или других параметров технологического процесса, при расчете модуля упругости.

Заключения

Рассмотрен ряд обстоятельств, определяющих построение модели структуры высокопористого волокнистого материала.

На примере этапа технологического процесса формования показана возможность учета влияния параметров технологического процесса через характеристики возникающей анизотропии структуры на основное эксплуатационное свойство теплоизоляционного материала – теплопроводность.

На примере материала марки ТЗМК-1700 на основе волокон из $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ с плотностью 260–280 кг/м³ показано, что результаты измерений теплопроводности высокопористого волокнистого материала в различных направлениях учитывают возникающую в результате формования анизотропию. Значения теплопроводности в двух направлениях различаются не более чем на 15% при относительной погрешности измерений в пределах $\pm(15\text{--}20)\%$ [4].

Показано, что результаты расчета для обоих направлений согласуются с результатами соответствующих измерений и показывают несколько заниженные значения по сравнению с измеренными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
2. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
3. Алифанов О.М., Черепанов В.В. Математическое моделирование высокопористых волокнистых материалов и определение их физических свойств // Теплофизика высоких температур. 2009. Т. 47. №3. С. 463–472.
4. Зуев А.В., Просунцов П.В., Майорова И.А. Расчетно-экспериментальное исследование процессов теплопереноса в высокопористых волокнистых теплоизоляционных материалах // Тепловые процессы в технике. 2014. Т. 6. №9. С. 410–419.
5. Зуев А.В., Просунцов П.В. Модель структуры волокнистых теплоизоляционных материалов для анализа процессов комбинированного теплопереноса // Инженерно-физический журнал. 2014. Т. 87. №6. С. 1319–1330.
6. Лукашевич В.П., Афанасьев И.Б. Космические крылья. М.: Лента странствий, 2009. 496 с.
7. Семенов Ю.П., Лозино-Лозинский Г.Е., Лапыгин В.Л. и др. Многоразовый орбитальный корабль «Буран». М.: Машиностроение, 1995. 468 с.
8. Мордовин С.Г., Давыдов И.З., Куликов В.И., Гофин М.Я. Теплозащитная конструкция многоразового орбитального корабля // Тр. Первой междунар. авиакосмической конф. «Человек–Земля–Космос» (Москва, 28 сентября–2 октября, 1992). М., 1995. Т. 5: Материалы и технология производства авиакосмических систем. С. 315–327.
9. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий и их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

10. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
11. Каблов Е.Н. Становление отечественного космического материаловедения // Вестник РФФИ. 2017. №3. С. 97–105.
12. Майорова И.А. Математическое моделирование процесса теплопереноса и оптимизация конструкции многослойного теплозащитного покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 16–18.
13. Ивахненко Ю.А., Баруздин Б.В., Варрик Н.М., Максимов В.Г. Высокотемпературные волокнистые уплотнительные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 272–289. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-272-289.
14. Истомин А.В., Колышев С.Г. Электростатический метод формования ультратонких волокон тугоплавких оксидов // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-40-46.
15. Костылев В.М. Макроскопическая кинетика фотонного газа. Радиационный теплообмен в дисперсных средах. М.: Машиностроение, 2000. 240 с.
16. Alifanov O.M., Bojkov N.A. Les Methodes des Previsions In Formatiquers des Materaux Composites de Haute Porosite et de L'analyse des Systems de la Protection Thermique a leur Basc // Proceedings of Conference on Spacecraft Structures, Materials and Mechanical Testing (Noordwijk, Netherlands, March 27–29, 1996). Noordwijk, 1996. P. 73.
17. Баринов Д.Я., Оспенникова О.Г., Мараховский П.С., Зуев А.В. Изучение динамики прогрета деструктирующего теплозащитного материала методом математического моделирования температурных полей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №8 (80). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-109-118.
18. Дождилов В.С., Петров В.А., Степанов С.В. Излучательная способность и коэффициенты затухания и поглощения волокнистой кварцевой теплоизоляции // Научные труды ИТЭС ОИВТ РАН. 2006. Вып. 7-2004. С. 65–70.
19. Просунцов П.В., Майорова И.А., Зуев А.В. Использование моделей комбинированного теплопереноса для анализа температурного состояния элементов тепловой защиты многоразовых космических аппаратов // Тепловые процессы в технике. 2014. Т. 6. №7. С. 317–323.
20. Шалин Р.Е., Солнцев С.С., Берсенев А.Ю. Исследование свойств покрытий плиточной теплозащиты для воздушно-космического летательного аппарата // Тр. Первой междунар. авиакосмической конф. «Человек–Земля–Космос» (Москва, 28 сентября–2 октября, 1992). М., 1995. Т. 5: Материалы и технология производства авиакосмических систем. С. 240–249.
21. Берсенев А.Ю., Ряховская З.И., Семенов Е.В., Солнцев С.С., Тюрин В.М. Высокоэффективные эрозионностойкие покрытия для теплозащитных материалов авиационно-космической техники // Тр. Первой междунар. авиакосмической конф. «Человек–Земля–Космос» (Москва, 28 сентября–2 октября, 1992). М., 1995. Т. 5: Материалы и технология производства авиакосмических систем. С. 235–240.
22. Дождилов В.С., Петров В.А. Излучательные характеристики теплозащитных материалов орбитального корабля «Буран» // Инженерно-физический журнал. 2000. Т. 73. №1. С. 26–30.
23. Просунцов П.В., Резник С.В. Исследование объемных оптических свойств частично прозрачных рассеивающих материалов на основе решения обратной задачи переноса излучения // Идентификация динамических систем и обратные задачи: материалы 2-й Междунар. конф. СПб., 1994. Т. 2. С. Д–12–1–9.
24. Петров В.А. Модель диффузии излучения для радиационно-кондуктивного теплопереноса в высокотемпературных полупрозрачных рассеивающих теплоизоляционных материалах. М.: Моск. гос. техн. ун-т радиотехники, электроники и автоматики, 2012. 140 с.
25. Грибков В.Н., Мизюрина Г.Т., Щетанов Б.В., Ляпин В.В. Возможности волокнистой тепловой защиты // Тр. Первой междунар. авиакосмической конф. «Человек–Земля–Космос» (Москва, 28 сентября–2 октября, 1992). М., 1995. Т. 5: Материалы и технология производства авиакосмических систем. С. 223–231.

26. Литовский Е.Я., Бондаренко С.Л., Полонский Ю.А., Ганичев Н.И. О влиянии диаметра волокна на эффективную теплопроводность // Теплофизика высоких температур. 1979. Т. 17. №5. С. 997–1000.
27. Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М.: Металлургия, 1981. 232 с.
28. Алифанов О.М., Будник С.А., Ненарокомов А.В., Черепанов В.В. Экспериментально-теоретическое исследование процессов теплообмена в высокопористых материалах // Тепловые процессы в технике. 2011. Т. 3. №2. С. 53–65.
29. Волярович М.П., Демкин Н.В., Беркович И.И. Экспериментальное исследование трения и уплотнения волокнистых материалов // Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Рига: Зинатне, 1967. 620 с.
30. Жданович Г.М. Некоторые вопросы теории процесса прессования металлических порошков. Минск: Изд-во Белорус. политех. ин-та, 1960. 98 с.

РЕШЕНИЕ**ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
В ОБЛАСТИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ, КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»**

29 ноября 2019 г.
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

В работе Всероссийской научно-технической конференции «Современные достижения и тенденции развития в области теплозащитных, керамических и металлических композиционных материалов» (далее – конференция), проведенной ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, приняли участие ученые и специалисты российских научно-исследовательских институтов, представители высших образовательных учреждений, ведущих предприятий и организаций, занимающиеся проблемами разработки и применения теплозащитных, керамических и металлических композиционных материалов.

После обмена мнениями участники конференции приняли решение:

1. Отметить необходимость решения задач по разработке современных теплозащитных, керамических и металлических композиционных материалов, в том числе элементов конструкций теплонагруженных деталей из них, которые сформулированы в актуализированных «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

2. С учетом имеющегося научно-технического задела отметить особую важность технологического опробования новых материалов и изготовления прототипов для подтверждения возможности их внедрения в авиационно-космической технике и других отраслях промышленности.

Отметить важность применения разработчиками изделий современных теплозащитных, керамических и металлических композиционных материалов при проектировании и изготовлении деталей с повышенным уровнем свойств в сравнении с применяемыми в настоящее время материалами.

С учетом сложившейся экономической и геополитической ситуации отметить необходимость сосредоточения усилий предприятий и отраслевых институтов на расширении сырьевой базы для изготовления волокон и высокочистых порошков тугоплавких соединений, разработке и производстве отечественного оборудования для создания в России высокотемпературных материалов и получения из них изделий специального назначения с учетом опыта мировых производителей.

Отметить необходимость дальнейшего взаимодействия ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ с институтами РАН, национальными исследовательскими университетами, ведущими вузами страны и промышленными предприятиями в рамках совместных проектов по федеральным целевым программам, государственным контрактам, грантам Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда и Фонда перспективных исследований, а также в рамках других источников финансирования.

Определить в качестве наиболее перспективных следующие задачи:

– разработка технологии изготовления непрерывных керновых и безкерновых волокон карбида кремния, оксида алюминия и организация их промышленного производства;

- разработка волокнистых теплозащитных материалов (гибких, жестких), на рабочие температуры свыше 2000°C;
- разработка технологических подходов синтеза и проведение исследований высокотемпературных керамических и стеклокерамических материалов, стойких к коррозии, с высокими твердостью, прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью, химической инертностью;
- разработка новых технологических подходов синтеза высокотемпературных защитных покрытий для керамических материалов и стеклоэмалевых покрытий для жаропрочных сплавов и коррозионностойких сталей;
- разработка дисперсно-упрочненных и волокнистых металлических композиционных материалов на основе легких и тугоплавких матриц с различным объемным содержанием армирующей фазы и технологий получения деталей из них, в том числе сложнопрофильных;
- разработка технологии механической обработки керамических материалов, в том числе композиционных, и деталей из них;
- разработка материалов фрикционного и антифрикционного назначения с улучшенными трибологическими характеристиками;
- разработка безотходных экологически безопасных технологий производства волокон и волокнистых материалов, повышение экономичности за счет переработки вторичного сырья и отходов.

Направить в соответствующие фонды предложения по приоритетным направлениям дальнейших поисковых и фундаментально-ориентированных исследований.

3. Выразить признательность руководству ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ за высокий уровень организации конференции. Считать целесообразным регулярное проведение семинаров и конференций по актуальной проблеме получения теплозащитных, керамических и металлических композиционных материалов на базе промышленных предприятий и отраслевых институтов.

4. Отметить высокий научный уровень представленных работ в части разработки нового поколения конструкционных и функциональных высокотемпературных волокнистых теплоизоляционных и теплозащитных материалов и тугоплавких оксидных волокон, металлических композиционных материалов, технологий производства, модификации и испытаний материалов нового поколения.

5. Рекомендовать лучшие доклады конференции к публикации в научно-технических изданиях ФГУП «ВИАМ»: «Авиационные материалы и технологии», «Труды ВИАМ».

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.

РЕШЕНИЕ

**ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ АВИАКОСМИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ»**

6 декабря 2019 г.
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

Развитие техники требует современных конструкционных материалов, превосходящих по своим упруго-прочностным свойствам и другим характеристикам традиционные материалы. К числу наиболее перспективных можно отнести полимерные композиционные материалы (ПКМ), применяемые в авиакосмической отрасли. В работе Всероссийской научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли» приняли участие представители различных организаций, связанных с разработкой, изготовлением и применением современных ПКМ. Актуальность и важность конференции обусловлена возможностью обсудить широкий спектр вопросов, связанных с разработкой и внедрением ПКМ в авиакосмическую отрасль, со специалистами промышленных, конструкторских и научно-исследовательских организаций.

В докладах участников конференции рассмотрены теоретические и практические аспекты разработки, изготовления и применения новых связующих и полимерных композиционных материалов, проектирования и создания элементов конструкций и изделий с улучшенными характеристиками. Отмечена обоснованность создания научно-технического задела в области разработки ПКМ нового поколения, технологий их производства и применения в авиакосмической отрасли.

После обмена мнениями по тематике конференции ее участники приняли решение:

1. Отметить необходимость решения задач по разработке современных ПКМ, в том числе для применения в элементах конструкций, а также теплонагруженных деталях, которые сформулированы в актуализированных «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

2. Одной из ключевых задач признать решение проблемных вопросов в части создания отечественных производств перспективных компонентов, используемых при изготовлении углеродных волокон, полимерных связующих, аппретирующих составов.

На государственном уровне необходимо определить, какие именно материалы, какого компонентного состава, с какими свойствами (механическими, физическими, эксплуатационными и др.), по каким технологиям и в какие сроки планируется создавать.

Немаловажно также обеспечить конкурентоспособность стоимости отечественных материалов на мировом рынке в сравнении с импортными аналогами.

По итогам конференции проработать предложения по мероприятиям, которые необходимо реализовать для разработки современных отечественных ПКМ. Поручить Организационному комитету направить предложения в ГК «Росатом».

3. Современные тенденции в области создания изделий нового поколения подразумевают расширение областей применения ПКМ, однако имеется ряд задач, требующих решения, а именно:

- расширение температурного диапазона и повышение эксплуатационных характеристик материалов за счет разработки связующих различных классов, модификации составов;

- замена импортных углеродных армирующих наполнителей отечественными. ФГУП «ВИАМ» организовано собственное производство углеродных тканей;

- проведение разработок с использованием нескольких альтернативных армирующих наполнителей, поиск аналогов по компонентной базе химических веществ для синтеза полимерных матриц;

- проведение разработок с использованием различных текстильных форм армирующих наполнителей. Так, взамен жгутового и тканого наполнителей углепластиков на основе фталонитрильного связующего осуществляется разработка технологии получения изделий с использованием объемно-армированных тканых преформ;

- повышение эксплуатационной надежности за счет снижения пористости и степени влагопоглощения ПКМ. Обеспечение параметров безопасности, в том числе пожаробезопасности, для возможности использования материалов в конструкциях обитаемых отсеков летательных аппаратов.

Поручить Организационному комитету направить соответствующее обращение в Минпромторг России.

4. Одной из основных тенденций развития материаловедения является увеличение доли ПКМ в конструкциях перспективных изделий авиакосмической техники. В частности, это достигается увеличением рабочей температуры ПКМ, что позволяет внедрять данные материалы в теплонагруженные элементы конструкций, существенно увеличивая их энергоэффективность.

В настоящее время в мире применяются высокотемпературные (до 230–350°C) углепластики на основе полиимидных, бисмалеимидных, фталонитрильных, фенолтриазиновых и других связующих. Однако в России отсутствует соответствующая компонентная база для создания отечественных углепластиков и теплонагруженных элементов из них. Требуется создание консорциума из предприятий по разработке и организации производств критически важных компонент для развития данного направления.

Участникам конференции подготовить и направить в адрес Организационного комитета предложения по участию в работах по данному направлению.

5. Рекомендовать лучшие доклады, прочитанные на конференции, к публикации в научно-технических изданиях ФГУП «ВИАМ»: «Авиационные материалы и технологии», «Труды ВИАМ».

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.