

УДК 669.018.44:669.245

А.М. Волков¹, М.М. Карашаев¹, М.М. Бакрадзе¹, Т.О. Пустынников¹**АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОВЫШЕНИЯ
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРУЕМЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ДИСКОВ ГТД (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-3-8

Представлен обзор технологических решений, еще не нашедших широкого применения при производстве заготовок дисков ГТД из гранул жаропрочных никелевых сплавов. Рассмотрены методы формирования специфического фазового состава. Приведены способы получения порошков, альтернативные технологиям газовой атомизации и центробежного распыления литых заготовок. На стадии консолидации частиц порошка описаны результаты работ по жидкофазному спеканию. Перечислены некоторые оригинальные методы обработки материала для формирования функционально-градиентной структуры.

Ключевые слова: жаропрочный никелевый сплав, диск ГТД, гранула, механические свойства, горячее изостатическое прессование (ГИП).

А.М. Volkov¹, М.М. Karashaev¹, М.М. Bakradze¹, Т.О. Pustynnikov¹**ALTERNATIVE TECHNOLOGIES OF THE INCREASING OF MECHANICAL
PROPERTIES OF P/M Ni-BASED SUPERALLOYS FOR JET-ENGINE DISK
APPLICATION (review)**

The review of technological solutions which not yet has come to wide apply in production of jet-engine disk billets from Ni-based superalloy powder are presented. The methods of formation of particular phase composition are reviewed. The manners of powder production which are alternative to atomizing and PREP techniques are cited. The results of works carried out on liquid-phase sintering at the stage of consolidation of powder particles are described. Some original methods of material treatment for dual microstructure formation are enumerated.

Keywords: Ni-base superalloy, jet-engine disk, powder, mechanical properties, hot isostatic pressing (HIP).

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

Повышение механических свойств материала дисков компрессора и турбины высокого давления авиационных газотурбинных двигателей (ГТД) является одним из способов увеличения ресурса, тяги, экономичности и других ключевых эксплуатационных параметров авиационных силовых установок. Применительно к дисковым жаропрочным никелевым сплавам (ЖНС) основные направления в данной области связаны с усложнением легирования [1], компьютерным моделированием для обеспечения фазовой стабильности и заданных свойств материала [2], использованием микролегирования редкоземельными металлами (РЗМ) [3], внедрением ресурсосберегающих технологий переработки [4] и др. Достаточно длительное время исследуются перспективные методы, основанные на формировании переменной (функционально-градиентной) структуры по сечению заготовок дисков, применению упрочнения волокнами или дисперсными тугоплавкими частицами, специальных видов сварки и т. д. [5].

В дополнение к этому существует ряд оригинальных технологий, которые пока только доведены до стадии прототипов, либо находятся на уровне поисковых исследований и представлены небольшим количеством публикаций. Возможно, не все из рассмотренных в данной статье решений будут доведены до стадии промышленного применения, однако их анализ может быть полезен при разработке новых технологий производства заготовок дисков. Кроме того, несмотря на то, что определенная научная идея на начальном этапе может восприниматься как «фантастическая» или «тупиковая», по прошествии времени или с достижением достаточного уровня развития техники ее внедрение может принести ощутимые результаты. В качестве примеров из истории развития ЖНС можно привести дискуссии по вопросам гетерофазной структуры сплавов, применения литых лопаток вместо деформированных [6], использования гранулируемых сплавов и прочее [7].

В данной статье рассмотрены некоторые альтернативные решения на различных стадиях производства заготовок дисков из гранул – начиная от химических составов сплавов, методов производства порошков, консолидации частиц в компакт и заканчивая методами формирования функционально-градиентной структуры. Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.2. «Изотермическая деформация на воздухе нового поколения гетерофазных труднодеформируемых жаропрочных сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [8].

Формирование специфического фазового состава

Традиционно дисковые ЖНС состоят из твердого раствора на основе никеля с гранецентрированной кубической решеткой (γ -фаза), интерметаллидной упрочняющей γ' -фазы на основе легированного соединения Ni_3Al , карбидов и боридов. В малых долях могут содержаться оксиды, неметаллические включения, эвтектические и ТПУ-фазы, однако они зачастую являются побочными продуктами применяемых металлургических технологий и считаются нежелательными.

Подобный фазовый состав современных дисковых сплавов обеспечивается за счет содержания около 55–60% (по массе) Ni, до 20% (по массе) Co, до 15% (по массе) Cr, около 5% (по массе) W, Mo, Al, Ti (каждого), нескольких % (по массе) Nb и Ta, до 1% Hf, микродобавок C, B, V, Zr, Mg. Предлагаются различные варианты дополнительного легирования Re, а также некоторыми РЗМ (Sc, Y, Zr, La, Ce и др.). Практически все остальные стабильные элементы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева могут быть отнесены к вредным примесным.

С учетом ограниченных возможностей дальнейшего повышения механических свойств сплавов за счет простого увеличения степени легирования, даже с использованием методов физико-химического моделирования, различные научные коллективы предлагают оригинальные подходы к поиску новых составов для дисков ГТД.

Компанией Rolls-Royce PLC запатентован сплав, отличительной особенностью которого является присутствие в структуре тройной эвтектики на основе δ -фазы Ni_3Nb , γ' -фазы и γ -твердого раствора [9]. Для формирования подобного фазового состава концентрация Nb увеличена до 16–22% (по массе), что является нетипичным для большинства ЖНС, содержащих 1–3% (по массе) (максимум 5% (по массе)) данного элемента. Новый сплав предлагается использовать для материала дисков, в том числе изготовленных по гранульной технологии, а также лопаток или других деталей, получаемых литьем.

Специалистами ФГУП «ВИАМ» исследованы жаропрочные сплавы с содержанием ~8% (по массе) Al и до 38% (по массе) Co. Обозначены направления повышения длительной прочности подобных сплавов при температурах до 900°C, связанные с легированием никелевой матрицы большим количеством тугоплавких элементов, таких как Ta, Nb, Co [10].

Следует ожидать, что дальнейшее повышение механических свойств дисковых сплавов будет связано не столько с новыми системами легирования, сколько с изменением соотношения отдельных элементов и с совершенствованием оборудования и повышением культуры производства.

Альтернативные методы производства порошков

В действующей практике для серийного производства заготовок дисков из гранул ЖНС используются в основном два конкурирующих метода распыления. Первоначально в США с середины 1960-х годов для данной технологии начали использовать газовую атомизацию. Метод позволил с высокой производительностью получать порошки с размером частиц <100 мкм [11]. В дальнейшем потребовалось отказаться от использования керамической оснастки с целью снижения содержания примесей кислорода в сплавах. Так были разработаны методы дугового центробежного распыления вращающегося электрода (rotate electrode process – REP) и затем плазменного центробежного распыления вращающейся заготовки (plasma rotate electrode process – PREP). Применение технологии центробежного распыления литых заготовок для дисковых ЖНС позволило получать порошки с высокой сыпучестью, обусловленной отсутствием сателлитов и сферичностью частиц, а также практически лишенные аргонной пористости [12].

Указанные методы производства порошков характеризуются скоростью охлаждения расплава $\sim 10^4$ °C/с, что обусловлено объемом/сечением получаемых сферических частиц и охлаждающей способностью рабочей среды – аргона или смеси гелия с аргоном. Тем не менее существуют методы получения порошков с размером частиц <100 мкм, характеризующиеся более высокой скоростью охлаждения – на уровне 10^5 – 10^7 °C/с. Последнее обстоятельство может позволить увеличить степень легирования сплавов, снизить размер дендритных ячеек или даже перейти к ячеистой структуре, что будет способствовать повышению однородности химического и фазового состава материала, увеличению механических характеристик и т. д. Несмотря на то, что применительно к дисковым ЖНС подобные исследования проводились с середины 1970-х годов [13], в том числе и в направлении разработки специальных сплавов для условий сверхбыстрой кристаллизации, к настоящему времени они не доведены до стадии изготовления опытных партий.

Среди отечественных публикаций существует ряд работ, выполненных в последние годы с применением серийного сплава ЭП741НП. В опытно-промышленных условиях ОАО «ВИЛС», АО «СМК», АО «Композит», АО «КБХА» производят гранулы данного сплава по технологии PREP для получения заготовок роторных деталей типа дисков для изделий авиационной техники. В качестве альтернативных методов производства порошков предлагаются следующие технологии.

Порошки пластинчато-чешуйчатой формы, полученные центробежным распылением на водоохлаждаемый экран, а также игольчатой формы (дискретные волокна), полученные экстракцией вискозными каплями, исследованы сотрудниками МАИ (бывший МАТИ) совместно с АО «Композит». В работах изготовлены как экспериментальные заготовки, так и шайба диаметром 260 мм и массой около 10 кг. Показано, что использование порошков пластинчато-чешуйчатой формы позволяет повысить кратковременную прочность сплава ЭП741НП при температуре 900 °C относительно кратковременной прочности материала из стандартных порошков, полученных по технологии PREP [14, 15].

Дискретные волокна этого же сплава, изготовленные методом спиннингования, исследованы специалистами Уральского федерального университета (УрФУ) [16]. Однако данных по микроструктуре компактированного материала и его свойствам в работах авторского коллектива к настоящему времени не представлено.

В целом общими недостатками порошков сверхбыстрой кристаллизации для применения их в заготовках дисков ГТД являются низкая сыпучесть из-за специфической формой частиц, а также высокая стоимость, вызванная относительно малой

производительностью установок распыления. Различные технологические решения, призванные снизить влияние этих недостатков – например, подпрессовка порошка в капсулах перед ГИП, модернизация стандартных установок центробежного распыления для повышения скорости охлаждения частиц и др. – пока не позволили создать альтернативную технологию, успешно конкурирующую со стандартной, использующей сферические порошки газовой атомизации или центробежного распыления литых заготовок.

Жидкофазное спекание

Как следует из названия, данный способ консолидации проводят при высокой температуре с образованием жидкой фазы на поверхности частиц. Технология успешно используется для порошковых твердосплавных (керметы) и антифрикционных материалов, сплавов на основе железа для постоянных магнитов и т. д. [17]. Достаточно длительное время различными группами ученых Франции [18], Японии [19], США [20] и других стран ведутся работы по применению подобного подхода к дисковым ЖНС.

За рубежом стандартная гранульная технология производства турбинных дисков подразумевает получение цилиндрических заготовок путем компактирования порошка экструзией капсул с гранулами или горячим изостатическим прессованием (ГИП), дальнейшую экструзию прутка с высокой степенью деформации ~5:1 и/или изотермическую деформацию в вакуумных камерах с использованием молибденовых штампов. Подобное высокотехнологичное оборудование, а также большое количество технологических переделов существенно увеличивают стоимость конечной продукции по сравнению со стандартным маршрутом производства дисков ГТД из среднелегированных ЖНС, который состоит из выплавки, переплава, гомогенизации слитка, предварительной протяжки/ковки/осадки, горячей штамповки заготовки.

Среди преимуществ технологии жидкофазного спекания указывается возможность сокращения времени горячего изостатического прессования [21] или вообще отказ от данной операции [18]. Объясняется это тем, что диффузия и, соответственно, консолидация частиц в присутствии жидкой фазы идут значительно активнее, чем в твердой фазе, как это имеет место в стандартной гранульной технологии. Благодаря этому обстоятельству также предлагается устранять границы исходных гранул [20], которые могут быть вызваны наличием оксикарибидов на поверхности частиц порошка.

Несмотря на большое количество исследований, проведенных на сплавах Inconel 100, N18 и Udimet 720 невысокой степени легирования, а также на сплавах Rene 88DT, Rene 95, RR1000 и ЭП741НП с более сложным химическим составом, отсутствуют работы по высоколегированным современным дисковым сплавам типа Me3. Не приводятся также данные по обеспечению равномерности оплавления гранул во всем объеме крупногабаритного изделия (капсулы) при условии, что частицы порошка даже после виброуплотнения имеют только точечный контакт, и из-за этого вся засыпка по объему имеет достаточно низкую теплопроводность.

Методы формирования функционально-градиентной структуры

Обеспечение различного уровня механических свойств в разных зонах заготовки турбинного диска в соответствии с действующими эксплуатационными нагрузками является перспективным методом для более полного использования потенциала ЖНС. Наиболее исследованные технологические решения связаны с использованием гранул различных фракций/сплавов, с регламентированной рекристаллизацией за счет градиентного нагрева, с локальной термической обработкой, с формированием неразъемных, в том числе биметаллических, соединений ступицы и обода. Кроме того, существует ряд оригинальных решений.

Выдвинута идея формирования различного размера зерна путем контролируемой диффузии бора в ЖНС с содержанием 0,01–0,10% (по массе) углерода и 0,02–0,08% (по массе) бора [22]. Предлагается заготовку, близкую по форме к конечной

детали, нагревать при температуре $>980^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких часов. По мнению заявителей, диффузия бора из сплава в атмосферу печи позволит в ряде областей заготовки увеличить размер γ -зерен. При необходимости отдельные зоны заготовки могут быть изолированы для торможения данного процесса. Кроме реализации данного метода на штампованных лопатках, предлагается использовать его в порошковой технологии, например, для дисков.

Коллективом исследователей из компании General Electric предложен метод получения градиентных зеренных структур на различных жаропрочных авиационных материалах, в том числе дисковых ЖНС [23]. Особенностью является формирование в результате химико-термической обработки дисперсных частиц, сдерживающих рост зерен. Например, деталь из ЖНС, содержащего в составе иттрий, помещают в емкость, заполненную порошком оксида никеля. Сборку помещают в печь с инертной атмосферой и обеспечивают приток кислорода с требуемым парциальным давлением. Количество оксидов иттрия, образовавшихся в результате внутреннего окисления, может регулироваться градиентом температур и давлений.

Описан метод плавного увеличения размера зерна вдоль радиуса дисковой заготовки [24]. Стальную капсулу, оформляющую ступичную и ободную часть диска, приводят во вращение. Заполнение капсулы ведут гранулами крупной и мелкой фракций двух различных жаропрочных сплавов. Их разделение по объему капсулы обеспечивается за счет центробежных сил. После полного заполнения вращение прекращают, капсулу герметизируют. Формирование увеличенных зерен в ободе осуществляется путем локализации более крупных гранул в данной зоне. Далее проводят горячее изостатическое прессование, термообработку и последующие операции, формируя градиентную структуру.

Применение заготовок дисков с функционально-градиентными свойствами в целом является дискуссионным моментом, при котором необходимо проанализировать соотношение выигрыша в эксплуатационных характеристиках из-за локального повышения свойств и увеличение трудоемкости изготовления. С учетом того, что наиболее исследованные технологии формирования переменной структуры, такие как регламентированная рекристаллизация и локальная термообработка, использование гранул различных фракций, биметаллические диски и т. д., все еще не получили широкого внедрения, использование альтернативных технологий, описанных ранее, в промышленном масштабе представляется крайне затруднительным.

Заключения

Основные направления развития технологий получения заготовок дисков в настоящее время связаны с микролегированием, гранульной металлургией, изотермической деформацией, динамической рекристаллизацией, термической обработкой, созданием конструкций типа «блиск» и т. д. Помимо этого, в данной области ведутся исследования по направлениям, существенно отличающимся от серийных.

Однако более рациональными представляются мероприятия, связанные со строгим регламентированием структуры материалов, необходимостью совершенствования оборудования и процессов промышленного производства, в том числе с использованием ротационной сварки трением, деформацией компактированной заготовки, применением высокочувствительных методов неразрушающего контроля заготовок на различных этапах технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чабина Е.Б., Ломберг Б.С., Филонова Е.В., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Изменение структурно-фазового состояния жаропрочного деформируемого никелевого сплава при легировании танталом и рением // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №9. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-3-3.

2. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н., Данилов Д.В. Методологические основы автоматизированного проектирования жаропрочных сплавов на никелевой основе. Ч. 1 // Технология металлов. 2014. №5. С. 3–9.
3. Чабина Е.Б. Влияние микролегирования лантаноидами на особенности формирования структуры границ зерен и межфазных границ γ/γ' жаропрочного никелевого сплава типа ВЖ175 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №2. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-9-9.
4. Разуваев Е.И., Бубнов М.В., Бакрадзе М.М., Сидоров С.А. ГИП и деформация гранулированных жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №S1 (43). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-80-86.
5. Карасев О.И., Вишневский К.О., Веселитская Н.Н., Великанова Н.П. Форсайт развития авиационной науки и технологий до 2030 года и на дальнейшую перспективу. М.: ЦАГИ, 2014. 280 с.
6. Каблов Е.Н., Бронфин М.Б. Эффект С.Т. Кишкина, или почему структура жаропрочных никелевых сплавов должна быть гетерофазной // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 7–14.
7. Логунов А.В., Шмотин Ю.Н. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин (материалы и технологии). М.: Наука и технология, 2013. 264 с.
8. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
9. A ternary nickel eutectic alloy: pat. EP 2065479A2; filed 21.10.08; publ. 03.06.09.
10. 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: 25.07.2019).
11. Smythe J. Superalloy powders: An amazing history // Advanced Materials & Processes. 2008. November. P. 53–55.
12. Кошелев В.Я., Ходкин В.И., Мусиенко В.Т. Исследование свойств гранул жаропрочных никелевых сплавов, полученных различными методами распыления // Металловедение и обработка титановых и жаропрочных сплавов. 1991. С. 333–340.
13. Гессингер Г.Х. Порошковая металлургия жаропрочных сплавов. Пер. с англ. Челябинск: Металлургия, 1988. 320 с.
14. Серов М.М., Казберович А.М., Бер Л.Б., Коняев В.С., Тармосин Е.В. Сравнительные исследования структуры дискретных волокон и гранул из жаропрочного никелевого сплава ЭП741НП // Технология легких сплавов. 2012. №2. С. 48–52.
15. Тармосин Е.В., Логачев А.В., Степкин Е.П., Серов М.М. Исследование процесса получения компактных заготовок из быстрозакаленных частиц сплава ЭП741НП // Вакуумная техника и технология. 2014. Т. 24. №2. С. 135–140.
16. Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Шамова К.Ю. Оптимизация температурного режима получения волокон из жаропрочного сплава ЭП741НП // Электрометаллургия. 2016. №7. С. 3–8.
17. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии: учеб. для вузов в 2 т. М.: МИСИС, 2002. Т. 2: Формование и спекание, 320 с.
18. Jeandin M., Bienvenu Y., Koutny J.L. Liquid phase sintering of nickel base superalloys // Superalloys–1984. 1984. P. 467–476.
19. Morishita M., Nagai H., Shoji K. Liquid phase sintering of Ni-base superalloy IN-100 // Transactions of Japan Institute of Metals. 1986. Vol. 27. No 1. P. 61–69.
20. Pierron X., Banik A., Maurer G.E., Lemsky J., Furrer D.U. Sub-solidus HIP process for P/M superalloy conventional billet conversation // Superalloys–2000. 2000. P. 425–433.
21. Братухин А.Г., Масленков С.Б., Логунов А.В. Физико-химические основы технологии жидкофазного спекания гранул // Материаловедение. 1997. №2. С. 53–56.
22. Method of selective grain growth in nickel-based superalloys by controlled boron diffusion: pat. US 4401480; filed 19.10.81; publ. 30.08.83.
23. Graded metallic structures and method of forming and related articles: application US 2008/0142126 A1; filed 19.06.08.
24. Multi-alloy turbine rotor disk: pat. US 4900635; filed 09.02.89; publ. 13.02.90.

УДК 621.7.043:669.018.44

Д.А. Пономаренко¹, А.В. Скугорев¹, Т.Ю. Кин¹, А.С. Шпагин¹**ШТАМПОВКА ЗАГОТОВОК ДИСКОВ ТУРБИНЫ
МАЛОГАБАРИТНЫХ ГТД ИЗ СЛИТКОВ СПЛАВА ЭП742-ИД
НА ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕССАХ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-9-17

Работа посвящена получению деформированной заготовки диска турбины малогабаритного газотурбинного двигателя (ГТД) непосредственно из слитка вакуумно-дугового переплава (ВДП) жаропрочного никелевого сплава ЭП742-ИД с использованием метода изотермической деформации на воздухе. Показана принципиальная возможность получения качественных заготовок дисков турбины малогабаритных ГТД при использовании в качестве исходной заготовки слитка ВДП вместо предварительно деформированной (кованой или прессованной) заготовки. Предложенная технологическая схема может быть использована для изготовления штамповок дисков малогабаритных ГТД из других марок жаропрочных сплавов.

Ключевые слова: жаропрочный никелевый сплав, изотермическая штамповка, технология, слиток вакуумно-дугового переплава (ВДП), диск турбины.

D.A. Ponomarenko¹, A.V. Skugorev¹, T.Yu. Kin¹, A.S. Shpagin¹**FORGING OF BLANKS OF TURBINE DISKS
OF SMALL-SIZE GAS TURBINE ENGINES FROM VAR-INGOTS
OF ALLOY EP742-ID BY USING ISOTHERMAL PRESSES**

The work is dedicated to obtaining deformed blank of turbine disk of small-size gas turbine engine immediately from vacuum-arc remelted ingot (VAR-ingot) of heat-resistant nickel-based alloy EP742-ID using the method of isothermal deformation. Principal possibility of obtaining quality blank of turbine disk with use of VAR-ingot as primary blank instead pre-deformed one (forged or pressed blank) is shown. Proposed technological scheme can be used for production of blank disks of small-size gas turbine engines from other grades of heat-resistant alloys.

Keywords: heat-resistant nickel-based alloys, isothermal forging, vacuum-arc remelted ingot (VAR-ingot), turbine disk.

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 отличие от производства крупногабаритных штамповок дисков ГТД на мощных гидравлических прессах, в серийном производстве дисков малогабаритных ГТД из высокожаропрочных никелевых сплавов в качестве исходной заготовки используют не слиток, а предварительно деформированные полуфабрикаты (кованные или прессованные прутки). Многолетний опыт работы ФГУП «ВИАМ» по изготовлению штампованных заготовок дисков из прессованных прутков сплава ЭП742-ИД на специализированных изотермических прессах [1–3] показал, что хотя партии прутка различных плавок и удовлетворяют требованиям технических условий производителя, но недостаточно стабильны как по структурному состоянию, так и по показателям механических свойств [4]. Это привело к введению в серийный технологический процесс дополнительных операций, направленных на улучшение структурного состояния заготовок перед

формообразующими операциями. Такие операции осуществляют на специализированном гидравлическом прессе методом свободной ковки на плоских бойках или в специальном штамповом инструменте в условиях, приближенных к изотермическим [5]. Предварительная ковка заготовок, которую позволяет осуществлять нагрев штампов до температуры не менее 950°C, повышает стабильность свойств окончательно отштампованных дисков, но также существенно увеличивает трудоемкость процесса их изготовления. Другим недостатком использования в технологическом процессе прессованного прутка является его высокая стоимость, устанавливаемая крупными металлургическими предприятиями. Статистические данные показывают, что цена полуфабриката со временем увеличивается в геометрической прогрессии [6]. Эти два фактора – необходимость введения в технологический процесс дополнительных трудоемких операций для улучшения структурного состояния исходных заготовок и постоянно возрастающая цена закупаемого у сторонней организации полуфабриката – снижают эффективность производства и обуславливают необходимость поиска альтернативных вариантов для замены прессованного прутка.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.2. «Изотермическая деформация на воздухе нового поколения гетерофазных труднодеформируемых жаропрочных сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [7].

Материалы и методы

Получение заготовок дисков малогабаритных ГТД из слитков ВДП

Альтернативным вариантом изготовления штампованных заготовок дисков малогабаритных ГТД является использование в качестве исходной заготовки слитков вакуумно-дугового переплава (ВДП). Слитки ВДП могут стать альтернативой прессованному прутку, производство которого в РФ достаточно энергозатратно и локализовано, что позволит расширить круг поставщиков исходной металлопродукции. Становится также более доступной организация малотоннажных производств заготовок дисков ГТД по полному циклу, где процесс изготовления штамповок дисков от шихтовых материалов до получения штампованной заготовки и ее контроля остается в компетенции одного предприятия, что положительным образом скажется на качестве продукции.

Для выполнения работы на установке ALD VAR L-200 изготовлены слитки ВДП из сплава ЭП742-ИД диаметром 130 мм. По химическому составу и макроструктуре изготовленные слитки соответствуют действующей нормативно-технической документации. Диаметр используемых слитков сопоставим с диаметром прессованного прутка, используемого при серийном производстве штамповок дисков малогабаритных ГТД во ФГУП «ВИАМ». Полученные слитки разрезали на мерные заготовки для изготовления опытных штамповок. По геометрическим размерам и техническим требованиям опытные заготовки полностью соответствовали штампованным заготовкам дисков турбины из сплава ЭП742-ИД, изготавливаемым ФГУП «ВИАМ» для нужд отечественной двигателестроительной промышленности.

Процесс изготовления опытных заготовок дисков ГТД из слитков ВДП включает четыре основные стадии:

- получение слитков и резка на мерные литые заготовки;
- получение из литой заготовки посредством ковочного передела на изотермическом прессе в специальном штамповом инструменте поковки с подготовленной структурой и оптимальной геометрической формой;
- окончательная штамповка точной заготовки диска;
- термическая обработка по режимам, используемым в серийном производстве.

Передел слитков труднодеформируемых сплавов в полуфабрикат с однородной мелкозернистой структурой имеет крайне важное значение, так как значительно повышает технологическую пластичность заготовок, необходимую для формообразования заготовки на штамповочных операциях с минимальным числом штамповых переходов и получения стабильных механических свойств в окончательных штамповках после термической обработки [4].

Для определения основных характеристик технологической пластичности сплава ЭП742-ИД в литом состоянии после гомогенизационного отжига проведены испытания на растяжение при повышенных температурах по ГОСТ 9651–84. Испытания образцов проводили на электромеханической испытательной машине 1958У-10-1 при температурах 900–1100 °С и скоростях деформирования 1, 10 и 100 мм/мин (рис. 1). Анализ полученных зависимостей показал целесообразность проведения начальных этапов деформации со степенью не более 20% в интервале температур, соответствующих области максимальной пластичности сплава.

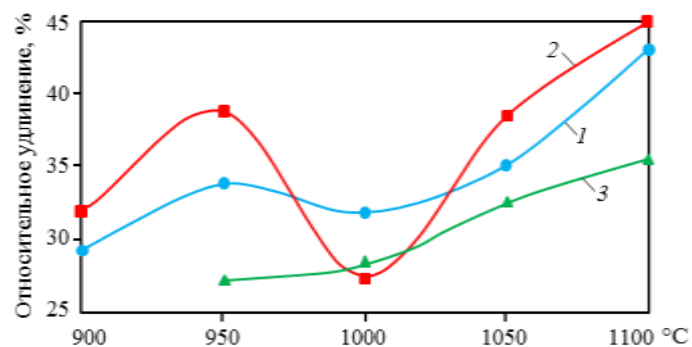


Рис. 1. Зависимости относительного удлинения после растяжения образцов из слитка сплава ЭП742-ИД от температуры при скорости испытания 1 (1), 10 (2) и 100 мм/мин (3)

Для предварительной проработки литой структуры исходной заготовки использованы традиционные способы деформационной обработки слитков – осадка на плоских штампах, подпрессовка в закрытом контейнере и всесторонняя ковка. Все операции выполнены на специализированных гидравлических прессах с усилием 630 и 1600 тс с индукционными нагревательными установками универсальных штамповых блоков, изготовленных преимущественно из литейного жаропрочного никелевого сплава, что позволяет проводить процесс без защитной атмосферы (на воздухе) [8, 9].

Использование метода изотермической штамповки, при котором температура штампового инструмента приближена к температуре деформируемой заготовки, значительно расширяет возможности как формообразования исходной заготовки, так и формирования в ней оптимальной структуры для получения требуемого комплекса механических свойств после термической обработки [10, 11]. При этом отсутствие существенного остывания деформируемой заготовки в штамповом инструменте позволяет использовать маловесную исходную заготовку и обеспечить повышенный коэффициент использования материала.

В процессе изготовления штамповок дисков из литых заготовок проведен ряд деформационных операций.

Первая деформация

Под деформацию на плоских штампах исходные заготовки с литой структурой подготовлены с торцевыми стальными накладками толщиной 6 мм и теплоизоляцией на боковой поверхности из каолиновой ваты, что обеспечило высокую стабильность

температуры заготовки и максимальную равномерность деформации по объему. После первой деформации заготовки имели форму, близкую к цилиндрической. После деформации проведен гомогенизационный отжиг и дробеструйная обработка поверхности заготовок.

Вторая деформация

Для второй деформации использован закрытый цилиндрический контейнер с рабочей частью диаметром 155 мм и профильными пресс-шайбами (рис. 2). Перед нагревом под деформацию на заготовки нанесено защитное технологическое покрытие ЭВТ-24 [12].

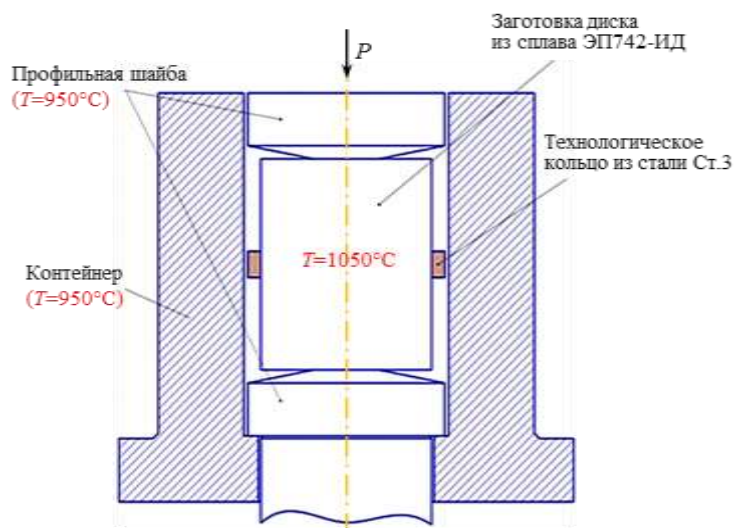


Рис. 2. Схема деформации заготовки диска в закрытом контейнере с профильными пресс-шайбами

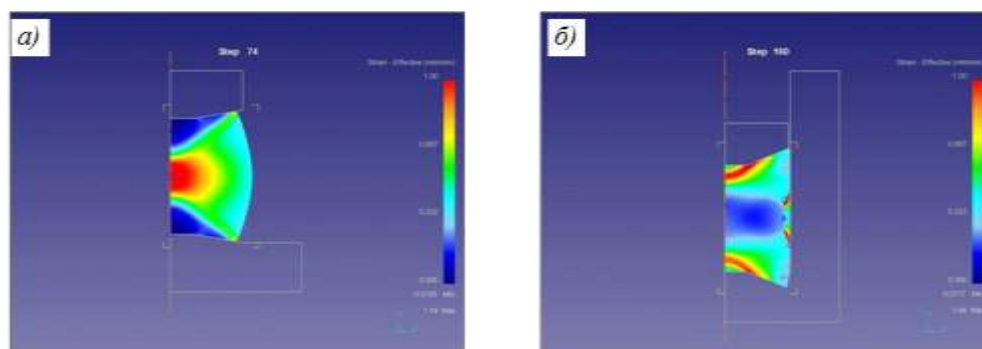


Рис. 3. Результаты компьютерного моделирования операций подпрессовки заготовки диска в закрытом контейнере:

а – без центровочного кольца; б – с центровочным кольцом

Для центровки заготовок в контейнере в начальный момент деформации, а также дополнительной проработки структуры боковых зон затрудненной деформации, использовано стальное технологическое кольцо, помещенное на боковую поверхность заготовки. Компьютерное моделирование процесса в программном комплексе QForm [13–15] показало, что после деформации в контейнере по предложенной схеме зоны затрудненной деформации в заготовке выражены незначительно (рис. 3, б). В отличие от свободной осадки (рис. 3, а) зона наименьшей деформации находится не в торцевых зонах, а в центральной части заготовки. Стенки контейнера препятствуют радиальному течению металла, создают условия всестороннего сжатия на конечном этапе

и способствуют более равномерному распределению деформации по объему заготовки. После деформации в контейнере и удаления деформированного технологического кольца, заготовки приобрели характерную форму, приближенную к зонам интенсивного течения металла (рис. 4). После пескоструйной обработки заготовок проведен промежуточный отжиг.



Рис. 4. Заготовка диска после подпрессовки в контейнере

Третья деформация

После подпрессовки в закрытом контейнере заготовки приобрели технологическую пластичность, которая позволила проводить свободную ковку на плоских штампах, нагретых до 950°C, с целью дальнейшей проработки структуры по всему объему заготовки и получения оптимальной геометрической формы, необходимой для дальнейшего формообразования в штамповом инструменте. Послековки заготовки имели форму, приближенную к цилиндрической, и были подвергнуты промежуточному отжигу.

Окончательное формообразование штамповок дисков проведено за два штамповых перехода в условиях, приближенных к изотермическим, с использованием защитного технологического покрытия ЭВТ-24, которое также является эффективным смазочным средством при изотермической штамповке [12, 16].

Методы исследований штампованных заготовок

После деформации одну из опытных штамповок разрезали на образцы для исследования макро- и микроструктуры. Оценку макроструктуры проводили на поперечном макрошлифе в соответствии с ГОСТ 22838–77 (шкала 6) с помощью инвертированного оптического микроскопа Axio Vert.A1 фирмы Carl Zeiss. Микроструктуру оценивали в центральной зоне заготовки, характеризующейся низкой степенью проработки структуры в соответствии с ГОСТ 21073.1–75. На этой же заготовке проведены полная термическая обработка по стандартному режиму и всесторонние испытания механических свойств в соответствии с действующей нормативно-технической документацией на аналогичные штампованные заготовки.

Вторую опытную заготовку после термической обработки подвергали ультразвуковому контролю на автоматизированной ультразвуковой иммерсионной установке LS-500 LP с использованием преобразователей: ультразвукового иммерсионного Olympus C306SU с центральной частотой 2,25 МГц и фокусированного Olympus C305SU с центральной частотой 5 МГц, а также комплекта контрольных образцов

для УЗ-контроля дисков турбин и компрессоров для авиадвигателей [17–19]. Механические свойства второй опытной заготовки определяли на образцах, вырезанных из технологического припуска. Испытание на одноосное растяжение (кратковременный разрыв) проводили на электромеханической универсальной разрывной машине KARRA 50DS в соответствии с требованиями ГОСТ 1497–84. Испытание на длительную прочность по ГОСТ 10145–81 проводили на испытательной машине ZST 2/3 ВИЭТ, включенной в состав высокотемпературного автоматизированного испытательного комплекса (БАИК). Испытание на ударный изгиб с определением ударной вязкости разрушения образцов (*KCU*) проводили на маятниковых копрах ПСВО-30 и Walter Bai PH300-CHV в соответствии с ГОСТ 9454–78. Измерение твердости по Бринеллю проводили на универсальном твердомере DuraVision 300 по ГОСТ 9012–59 на образцах для испытаний на ударный изгиб. После проведения испытаний вторая опытная заготовка передана заказчику для проведения испытаний в составе двигателя [20, 21].

Результаты и обсуждение

Макроструктура поперечного темплета матовая, однородная (рис. 5); пустот, свищей, трещин, расслоений, усадочной рыхлоты, скоплений пор и инородных включений, видимых невооруженным глазом, не обнаружено. В соответствии с ГОСТ 22838–77 величина макрозерна соответствует 1 баллу. Микроструктура штампованной заготовки диска до и после термической обработки представлена на рис. 6. Микроструктура до термической обработки равномерная с коагулированными выделениями частиц γ' -фазы. После термической обработки структура сплава равномерная, в структуре присутствует некоторое количество двойников, величина зерна соответствует 3–4 номеру по шкале микроструктур ГОСТ 21073.1–75.



Рис. 5. Макроструктура заготовки диска из сплава в деформированном состоянии

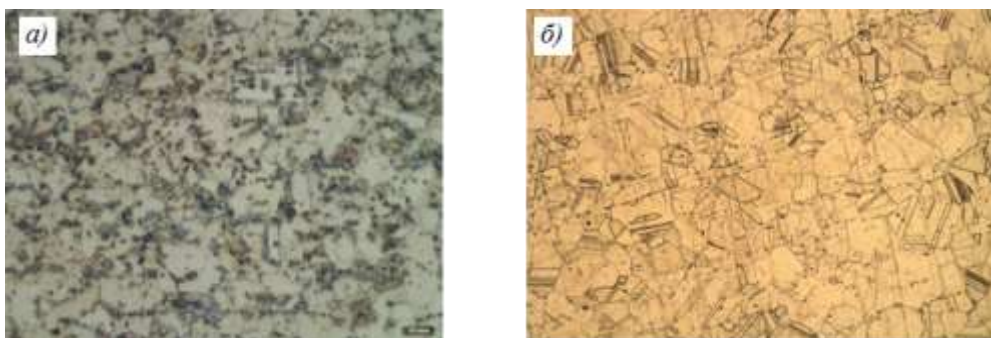


Рис. 6. Микроструктура шлифов из тела штамповки диска до (а) и после термической обработки (б)

В табл. 1 и 2 приведены результаты испытаний механических свойств образцов, вырезанных из разных зон опытных штампованных заготовок.

Таблица 1

**Механические свойства при температуре 20°С
образцов из различных зон опытных штамповок**

Зона вырезки образца	Ориентация образца	σ_b	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCU, Дж/см ²	Твердость НВ (d _{отп}), мм
		МПа		%			
Тело штамповки	Тангенциальное (хордовое)	1470	1080	20	21	51,3	3,04
	Радиальное	1360	960	16	16,5	34,1	3,14
Технологический (кольцевой) припуск	Тангенциальное (хордовое)	1480	1070	23	30	52,9	3,07
Требования по техническим условиям		≥1210	≥755	≥13	≥14	≥29,3	3,0–3,4

Таблица 2

**Результаты испытаний образцов из различных зон опытных штамповок
на длительную прочность при температуре испытания 650°С**

Зона вырезки образца	Ориентация образца	Показатели длительной прочности	
		постоянно приложенное напряжение, МПа	время до разрушения, ч
Тело штамповки	Тангенциальное (хордовое)	834	110*
	Радиальное		110*
Технологический (кольцевой) припуск	Тангенциальное (хордовое)		110*
Требования по техническим условиям		834	≥ 50

* Образцы сняты без разрушения.

Полученный уровень механических свойств материала опытных штампованных заготовок значительно превышает требования технических условий на соответствующие штамповки, изготавливаемые в серийном производстве. Таким образом, предложенная технология термомеханической обработки обеспечивает необходимую проработку литой структуры и позволяет получать заготовки с высоким уровнем механических свойств. Предложенная технологическая схема может быть использована для изготовления штамповок из труднодеформируемых жаропрочных сплавов, для которых в качестве исходной заготовки используется прессованный пруткок (ЭК79-ИД, ЭК151-ИД, ЭП975-ИД, ВЖ175-ИД) [22]. При наличии на производстве специализированных изотермических прессов данные технологические решения могут быть применимы для заготовительно-го производства машиностроительных предприятий, специализирующихся на выпуске малогабаритных ГТД и установок.

Заключения

Показана принципиальная возможность получения штампованных заготовок дисков турбины малогабаритных ГТД из слитков ВДП собственной выплавки с использованием изотермической деформации на воздухе. Предложенная схема деформации слитка позволяет обеспечить необходимую проработку литой структуры в малогабаритной заготовке и получить высокий уровень механических свойств заготовки диска турбины ГТД.

Разработанная схема термомеханической обработки может быть использована для изготовления заготовок дисков малогабаритных ГТД из труднодеформируемых жаропрочных сплавов, для изготовления которых обычно используется прессованный пруткок, что, в свою очередь, позволяет повысить локализацию производства.

Предложенная технологическая схема применима для деформационной обработки новых деформируемых жаропрочных сплавов для неохлаждаемых деталей ГТД (диски турбины, покрывные диски, корпусные детали).

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С. Комплексная инновационная технология изотермической штамповки на воздухе в режиме сверхпластичности дисков из супержаропрочных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 129–141.
2. Оспенникова О.Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012–2016 гг. // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 17–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-17-23.
3. Разуваев Е.И., Моисеев Н.В., Капитаненко Д.В., Бубнов М.В. Современные технологии обработки металлов давлением // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №2. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-3-3.
4. Пономаренко Д.А., Летников М.Н., Скугорев А.В., Сидоров С.А. Использование специализированных изотермических прессов дляковки заготовок дисков турбины из труднодеформируемых жаропрочных сплавов // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2018. №3. С. 19–25.
5. Пономаренко Д.А., Скугорев А.В., Сидоров С.А., Строков В.В. Технологические возможности специализированных изотермических прессов силой 6,3 и 16 МН в производстве деталей авиационного назначения // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2015. №9. С. 36–41.
6. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // *Директор по маркетингу и сбыту*. 2017. №5–6. С. 40–44.
7. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
8. Бубнов М.В., Сидоров С.А., Баженов А.Р., Чеботарева Е.С. Развитие теории и практики производства штамповок дисков ГТД из гетерофазных жаропрочных никелевых сплавов // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №2 (26). Ст. 02. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 14.05.2019).
9. Разуваев Е.И., Бакрадзе М.М., Капитаненко Д.В., Сидоров С.А. Технологии изготовления деформированных полуфабрикатов непосредственно из расплава, полужидкого состояния или непрерывнолитой заготовки // *Сталь*. 2016. №2. С. 67–71.
10. Бакрадзе М.М., Волков А.М., Шестакова А.А., Летников М.Н., Бубнов М.В. Особенности изменения размера зерен в дисковом гранулируемом жаропрочном никелевом сплаве, произведенном по различным технологиям // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №2 (62). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-1-1.
11. Изаков И.А., Капитаненко Д.В., Бубнов М.В., Баженов А.Р. Исследование параметров технологических процессов изотермического деформирования // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №5 (23). Ст. 04. URL: <http://www.materialnews.ru> (дата обращения: 01.04.2019).
12. Розененкова В.А., Солнцев С.С., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Стеклокерамические композиционные защитные технологические покрытия для термомеханической обработки интерметаллидных сплавов // *Стекло и керамика*. 2016. №10. С. 32–36.
13. Стебунов С.А., Бочаров Ю.А. Сертификация авиационных поковок на основе моделирования процессов в программе QForm // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2011. №6. С. 33–35.
14. Носов В.К., Кононов С.А., Перевозов А.С. и др. Реологические свойства сплава ЭП742-ИД в контексте интегрированного вычислительного материаловедения и инжиниринга (ICME). Часть 1. Результаты экспериментальных исследований // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2018. №1. С. 30–42. DOI: 10.17073/0021-3438-2018-1-30-42.
15. Носов В.К., Кононов С.А., Перевозов А.С. и др. Реологические свойства сплава ЭП742-ИД в контексте интегрированного вычислительного материаловедения и инжиниринга (ICME). Часть 2. Моделирование процесса сжатия образцов и виртуальных заготовок // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2018. №1. С. 43–52. DOI: 10.17073/0021-3438-2018-1-43-52.

16. Пономаренко Д.А., Розененкова В.А., Скугорев А.В., Шишков С.Ю. Эффективное использование защитных технологических покрытий при изотермической штамповке на воздухе сложнопрофильных деталей из титановых сплавов // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2014. №9. С. 44–48.
17. Ложкова Д.С., Далин М.А., Ляйзенберг Д.В. Автоматизированный иммерсионный ультразвуковой контроль компонента дивертора термоядерного реактора // Автоматизация в промышленности. 2014. №11. С. 36–38.
18. Ложкова Д.С., Далин М.А., Цыкунов Н.В. Оценка достоверности автоматизированного ультразвукового контроля титановых сплавов // Контроль. Диагностика. 2014. №6. С. 24–28.
19. Ложкова Д.С., Краснов И.С. Экспериментальные исследования по оценке дефектности сварных соединений основных деталей ГТД // Дефектоскопия. 2015. №2. С. 10–16.
20. Каблов Е.Н. К 80-летию ВИАМ // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №5. С. 79–82.
21. 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.
22. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Летников М.Н., Мазалов И.С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.

УДК 629.7.083

Д.А. Добрынин¹, Т.В. Павлова¹, А.Н. Афанасьев-Ходыкин¹, М.С. Алексеева¹

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ РЕМОНТА ЛОПАТОК ГТД

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-18-26

Приведен сравнительный обзор традиционных методов (механического, химического и электрохимического) удаления защитных покрытий с поверхности лопаток ГТД с методом электролитно-плазменного удаления покрытий. Осуществлен комплексный ремонт рабочих лопаток ГТД из сплавов типа ЖС, включающий операции очистки внешней поверхности лопаток от нагара, продуктов газовой коррозии и отработанных покрытий состава MeCrAlY с использованием технологии электролитно-плазменного удаления покрытий, горячего изостатического прессования (ГИП) и термической обработки с целью восстановления структуры материала лопаток, дефектоскопического контроля и пайки поврежденных участков поверхности, механической обработки мест пайки, операции нанесения покрытий состава MeCrAlY на внешнюю поверхность лопаток. Показано, что способ электролитно-плазменного удаления покрытий может стать заменой традиционным методам удаления покрытий при ремонте лопаток ГТД.

Ключевые слова: электролитно-плазменное удаление покрытий, жаростойкие покрытия состава MeCrAlY, комплексный ремонт лопаток ГТД.

D.A. Dobrynin¹, T.V. Pavlova¹, A.N. Afanasyev-Khodykin¹, M.S. Alekseeva¹

THE USE OF ELECTROLYTIC-PLASMA TREATMENT FOR REPAIR OF GTE BLADES

A comparative review of traditional methods (mechanical, chemical and electrochemical) of removing protective coatings from the surface of GTE blades with the method of electrolytic-plasma removal of coatings is presented. Comprehensive repair of GTE working blades made from alloys such as ZhS, including cleaning the outer surface of the blades from carbon deposits, gas corrosion products and spent coatings of MeCrAlY composition, using the technology of electrolytic-plasma removal of coatings, hot isostatic pressing (HIP) and heat treatment to restoration of the structure of the material of the blades, flaw detection control and soldering of damaged surface areas, mechanical processing of soldering sites, the operation of coating the composition MeCrAlY on the outer surface of the blades. It is shown that the method of electrolytic-plasma removal of coatings can be a substitute for traditional methods for removing coatings when repairing gas turbine engine blades.

Keywords: electrolytic-plasma coating removal, MeCrAlY heat-resistant coatings, comprehensive repair of GTE blades.

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

При эксплуатации газотурбинных двигателей (ГТД) защитные покрытия [1–8] на поверхности лопаток подвергаются механическим, температурным и химическим воздействиям. Происходит высокотемпературное окисление покрытий, отложение продуктов

горения топлива на их поверхности и механическое повреждение покрытий, выражающееся в образовании сколов, трещин и отслоении покрытий от материала основы лопаток. При ремонте лопаток [9], как правило, продукты нагара и оксидный слой удаляют пескоструйной или гидropескоструйной обработкой, после чего производят удаление отработанных защитных покрытий, используя традиционные методы обработки – механическую, химическую и электрохимическую.

Наибольшее количество разработок в области удаления отработавших ресурс жаростойких покрытий принадлежит американским и европейским компаниям. Компания Huffman Corporation (США) предлагает для удаления жаростойких покрытий использовать механическую обработку струей воды с абразивными частицами под давлением от 34 до 374,3 МПа [10]. Компания Alstom Technology Ltd (Швейцария) предлагает комбинированный способ химико-механического удаления поврежденных слоев жаростойких покрытий состава MeCrAlY . Поврежденный слой покрытия обрабатывают фтористым водородом, фтором, политетрафторэтиленовой смолой или фторидом аммония для разрыхления. После этого проводят гидроабразивную обработку поверхности лопаток с низким содержанием абразива и малым размером частиц от продуктов травления покрытия, чтобы не повредить неповрежденные слои покрытия [11, 12]. Компания Siemens Aktiengesellschaft (Германия) предлагает подобный способ удаления жаростойких покрытий состава MeCrAlY : внешнюю часть покрытия (от 70 до 95% от общей толщины покрытия) удаляют гидроабразивной обработкой при давлении струи от 0,98 до 9,8 МПа. Во избежание повреждения геометрической формы основы, внутренний слой покрытия удаляют химически в растворе соляной кислоты [13]. Компания Man Turbo AG (Германия) предлагает перед удалением жаростойких покрытий состава MeCrAlY проводить газовое алитирование покрытия для формирования хрупкого слоя $\beta\text{-NiAl}$ над внутренним диффузионным слоем. После чего наружный хрупкий слой удаляют пескоструйной обработкой до внутреннего диффузионного слоя, а диффузионный слой удаляют, используя шлифовальную и абразивную обработку [14]. Аналогичный способ разработан компаниями General Electric (США) [15] и Sermatech International Inc. (Ирландия) [16].

Несмотря на все разнообразие способов механического удаления защитных покрытий с поверхности лопаток ГТД, механическая обработка имеет ряд существенных недостатков: высокая трудоемкость, большие затраты расходуемых материалов и временные затраты, при механической обработке возможно повреждение геометрической формы обрабатываемого изделия и внедрение частичек абразивного материала в основу, являющихся концентраторами напряжений.

Среди методов химического удаления защитных покрытий с поверхности лопаток ГТД наибольшее распространение получили способы удаления защитных покрытий в растворах неорганических кислот (серной, соляной, фосфорной и азотной). Компания General Electric (США) [17] для селективного удаления жаростойких покрытий предлагает использовать концентрированные растворы на основе минеральных кислот – до 80% (по массе): H_xAF_6 ($\text{A} - \text{Si, Ge, Ti, Zr, Al, Ga}$), HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , при пониженных температурах. Компания Dayton Process B.V. (США) [18] предлагает для удаления защитных покрытий использовать фторуглеродную очистку, в основе которой термическое разложение политетрафторэтилена до тетрафторэтилена, и последующее гидрирование последнего с образованием фтористоводородной кислоты и этана. Компанией United Technologies Corporation (США) [19] предложен способ химического удаления жаростойких покрытий состава MeCrAlY в растворах на основе серной, соляной, фосфорной и плавиковой кислот или в их смесях с добавкой соединений трехвалентного железа (Fe^{3+}) в количестве 5,5–6,5 г/л.

Что касается российских разработок, то наиболее распространенными методами удаления защитных покрытий с лопаток ГТД являются методы химической и электрохимической обработки.

В Уфимском государственном авиационном техническом университете разработан способ химического удаления жаростойких покрытий в растворах на основе азотной кислоты с добавками соляной кислоты и ингибиторов коррозии при температуре раствора не более 20°C [20]. Акционерное общество «НПЦ газотурбостроения «Салют» (г. Москва) предлагает для удаления жаростойких покрытий с лопаток ГТД использовать растворы, содержащие азотную и фтористоводородную кислоты с добавками порошка железа и оксида хрома [21]. По предложенному способу удаляют внешнее дефектное покрытие до внутреннего диффузионного слоя. Там же предложен способ для удаления продуктов высокотемпературного окисления, сульфидной коррозии и остатков отработанного защитного покрытия в расплаве бифторида калия с последующей щелочной обработкой [22].

Вопреки широкому распространению способов химического и электрохимического удаления защитных покрытий с лопаток ГТД как в России, так и за рубежом, эти методы обладают рядом существенных недостатков: при химическом удалении защитных покрытий происходит быстрая выработка («старение») растворов; компоненты, применяемые для приготовления растворов и электролитов, имеют высокую стоимость, токсичны, пожаро- и взрывоопасны, имеют высокую коррозионную активность по отношению к материалам оборудования, ввиду чего требуются специальные меры защиты персонала, окружающей среды и оборудования; растворы и электролиты, применяемые для химического и электрохимического удаления защитных покрытий, многокомпонентные – существует сложность их корректировки; при химическом удалении покрытия происходит насыщение поверхности выделяющимся водородом, в результате чего возможно водородное охрупчивание – «разрушение» материала основы.

Последние 15 лет в производство активно внедряется разновидность метода электрохимической обработки поверхности – электролитно-плазменная обработка. Отличие от электрохимической обработки заключается в том, что процесс проводят в электролитах на основе неорганических солей с концентрацией по основному веществу до 10% (по массе) и напряжениях обработки от 200 до 400 В в зависимости от состава обрабатываемого материала. При таких напряжениях вокруг обрабатываемого изделия формируется тонкая (от 50 до 100 мкм) парогазовая оболочка, отделяющая электролит от поверхности изделия с напряженностью электрического поля в оболочке от 10^4 до 10^6 В/м. Большие значения напряженности электрического поля в парогазовой оболочке являются причиной возникновения импульсных микроразрядов на микровыступах поверхности обрабатываемого изделия, которые оказывают электроэрозионное воздействие на обрабатываемую поверхность, приводящее к удалению отработанного защитного покрытия с поверхности изделия [23, 24].

Уфимским государственным авиационным техническим университетом предложен способ электролитно-плазменного удаления жаростойких и износостойких покрытий (карбидов, нитридов, покрытий системы NiCrAl) в нагретом от 50 до 90°C электролите на основе неорганической соли аммония с добавкой вещества органической природы и (или) неорганической соли при напряжениях обработки от 180 до 340 В [25]. Во ФГУП «ВИАМ» предложены способ электролитно-плазменного удаления жаростойких покрытий состава MeCrAlY в электролитах на основе неорганических кислот (азотной, серной, соляной и фосфорной) при напряжениях 220 и 380 В и переменном электрическом токе с частотой 50 Гц [26] и способ удаления алюминидного покрытия с использованием метода электролитно-плазменной обработки (при плотностях тока от 50 до

100 А/дм²) в электролитах на основе неорганических кислот с концентрацией по основному веществу до 12% (по массе) [27]. В ООО «НПП «Уралспецтехнология» (г. Уфа) предложен способ контроля полноты удаления защитных покрытий с деталей из жаропрочных сплавов с использованием технологии электролитно-плазменной обработки поверхности деталей в нагретых от 75 до 85°C электролитах на основе солей аммония при напряжениях от 280 до 300 В [28].

Неоспоримыми преимуществами электролитно-плазменной обработки по сравнению с методами механической, химической и электрохимической обработки поверхности являются высокая производительность процесса, невысокая стоимость компонентов электролитов, их малый расход и небольшая токсичность, возможность равномерной обработки изделий, имеющих сложную геометрическую форму, при использовании противоэлектродов, имитирующих геометрическую форму обрабатываемого изделия.

К главному недостатку описанных способов электролитно-плазменного удаления защитных покрытий можно отнести многокомпонентность применяемых электролитов, в результате чего возникает сложность в их корректировке. Поэтому во ФГУП «ВИАМ» разработан двухкомпонентный электролит на основе неорганической соли и подобраны режимы для удаления жаростойких покрытий состава MeCrAlY с поверхности лопаток ГТД из жаропрочных сплавов типа ЖС. По разработанным технологиям проведено удаление отработанных жаростойких покрытий состава MeCrAlY с внешней поверхности рабочих лопаток ГТД из сплавов типа ЖС при проведении комплексного ремонта лопаток, включающего: операции очистки внешней поверхности лопаток от нагара, продуктов газовой коррозии и отработанных покрытий; горячее изостатическое прессование (ГИП) и термическую обработку с целью восстановления структуры материала лопаток; дефектоскопический контроль и пайку поврежденных участков поверхности; механическую обработку мест пайки; операцию нанесения покрытий состава MeCrAlY на внешнюю поверхность лопаток.

В работе приведены результаты комплексного ремонта рабочих лопаток ГТД из сплавов типа ЖС и показана возможность использования метода электролитно-плазменной обработки для удаления отработанных жаростойких покрытий состава MeCrAlY.

Работа выполнена в рамках реализации 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») [29].

Материалы и методы

Для работы использовали годные по результатам дефектоскопического контроля (не имеющие сквозных трещин в теле лопатки) рабочие лопатки ГТД из сплавов типа ЖС с отработанными покрытиями состава MeCrAlY.

Очистку лопаток от нагара и продуктов газовой коррозии проводили пескоструйной обработкой электрокорундом фракций 25А, F100 в пескоструйной камере КСО-110-М.

Для удаления отработанных покрытий состава MeCrAlY с внешней поверхности лопаток использовали установку для электролитно-плазменной обработки поверхности, разработанную во ФГУП «ВИАМ».

Для восстановления структуры очищенных от отработанного покрытия лопаток проводили горячее изостатическое прессование (ГИП) и термическую обработку лопаток по режимам, разработанным во ФГУП «ВИАМ».

Дефектоскопический контроль лопаток проводили по ГОСТ 18442–80 с использованием метода капиллярного люминесцентного контроля с III классом чувствительности, обеспечивающим выявление дефектов с минимальной шириной раскрытия 10 мкм.

Для ремонта дефектов лопаток методом пайки использовали пасты композиционных припоев разработки ФГУП «ВИАМ».

Механическую обработку мест пайки лопаток проводили абразивными дисками толщиной 5 мм и шарошками различной формы (сферическими, цилиндрическими, коническими).

Для нанесения покрытий состава MeCrAlY на внешнюю поверхность лопаток использовали установку МАП-3 для ионно-плазменного напыления покрытий.

Металлографические исследования лопаток на полноту удаления отработанных покрытий и для оценки толщины нанесенных покрытий состава MeCrAlY на отремонтированные лопатки проводили на металлографическом микроскопе Olympus GX51 с цифровой системой обработки изображений при увеличениях $\times 200$ и $\times 500$.

Металлофизические исследования структуры восстановленных лопаток проводили на растворе электронном микроскопе JSM 6490LV.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведен внешний вид рабочих лопаток ГТД из сплава типа ЖС с отработанным покрытием состава MeCrAlY в исходном состоянии. По результатам металлографических исследований толщина отработанных покрытий состава MeCrAlY на рабочих лопатках из сплава типа ЖС составляла от 40 до 50 мкм (рис. 2).

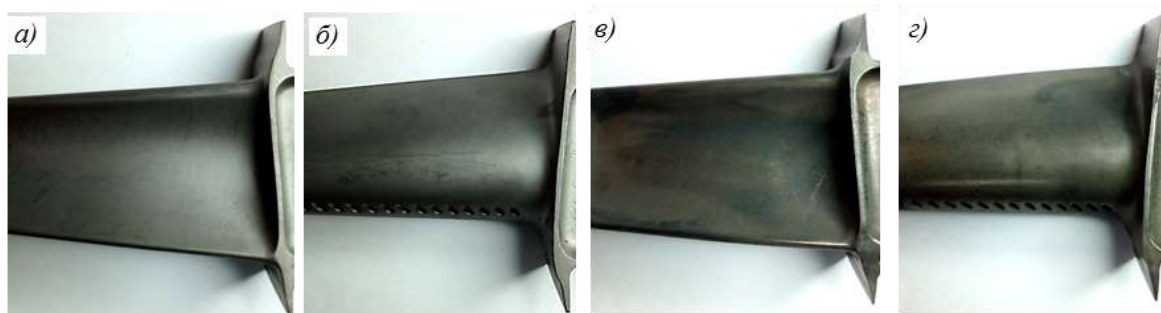


Рис. 1. Внешний вид рабочих лопаток из сплава типа ЖС серий 1 (а, б) и 2 (в, з) с отработанным покрытием состава MeCrAlY со стороны корыта (а, в) и спинки (б, з)

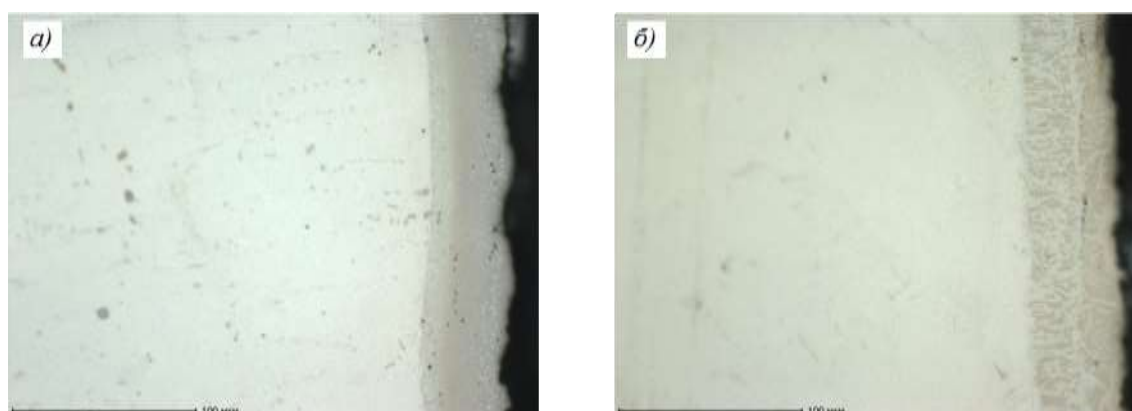


Рис. 2. Микроструктура ($\times 500$) рабочей лопатки из сплава типа ЖС с отработанным покрытием состава MeCrAlY , нанесенным на внешнюю поверхность со стороны корыта (а) и спинки (б)

Перед удалением отработанных покрытий состава MeCrAlY с поверхности рабочих лопаток из сплава типа ЖС проведена пескоструйная обработка внешней поверхности лопаток от нагара и продуктов газовой коррозии. Удаление отработанных покрытий состава MeCrAlY с внешней поверхности рабочих лопаток из сплава типа ЖС проведено по разработанной технологии электролитно-плазменной обработки в двухкомпонентном электролите на основе неорганической соли. Полноту удаления покрытия контролировали по проявлению макроструктуры основного материала на внешней поверхности пера лопаток и по результатам металлографических исследований.

На рис. 3 приведен внешний вид рабочих лопаток ГТД из сплава типа ЖС после электролитно-плазменного удаления отработанных покрытий состава MeCrAlY с внешней поверхности лопаток. По результатам металлографических исследований отработанные покрытия состава MeCrAlY удалены с внешней поверхности рабочих лопаток из сплава типа ЖС (рис. 4, а, б).

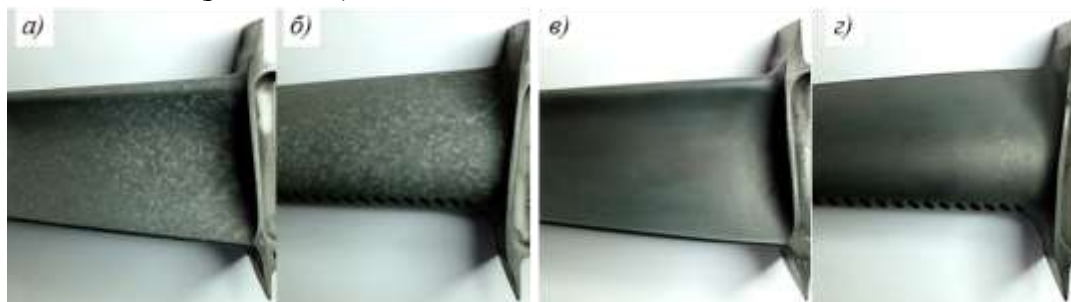


Рис. 3. Внешний вид рабочих лопаток из сплава типа ЖС с равноосной (а, б) и направленной (в, з) структурой после электролитно-плазменного удаления покрытия состава MeCrAlY , нанесенного со стороны корыта (а, в) и спинки (б, з)

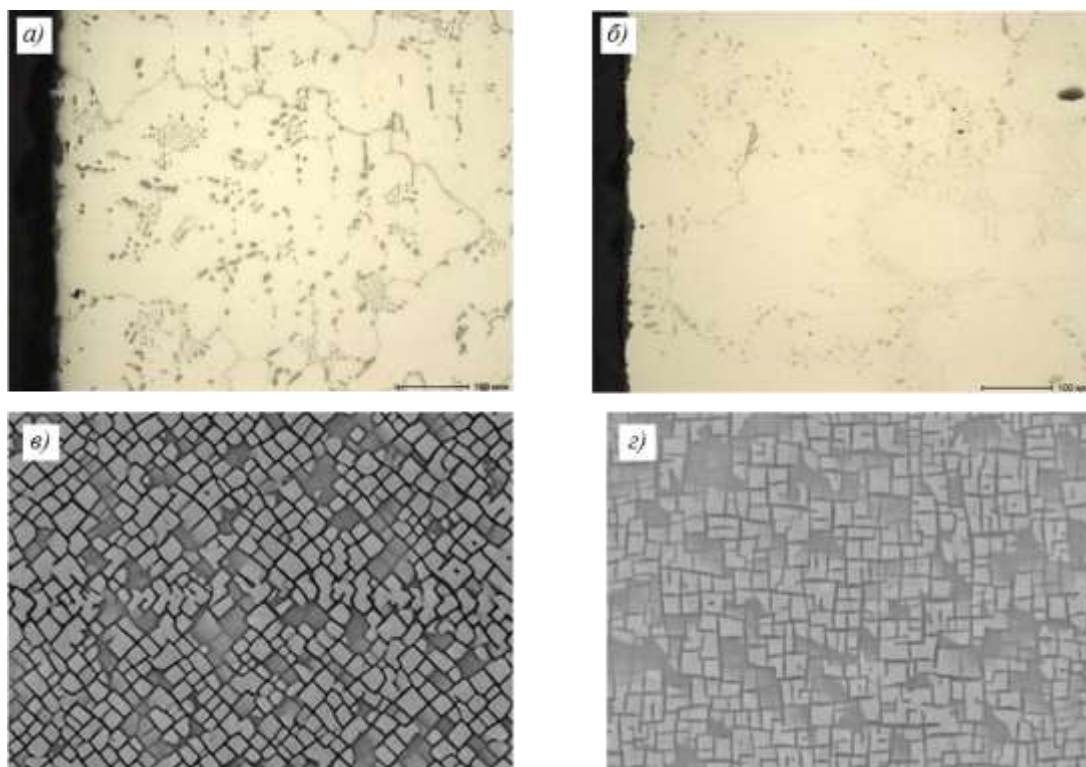


Рис. 4. Микроструктуры (а, б – $\times 200$; в, з – $\times 10000$) рабочих лопаток из сплава типа ЖС с равноосной (а, в) и направленной (б, з) структурой после удаления отработанных покрытий состава MeCrAlY (а, б) и после восстановления структуры (в, з)

По режимам, разработанным во ФГУП «ВИАМ», проведено горячее изостатическое прессование (ГИП) и термическая обработка рабочих лопаток из сплава типа ЖС, очищенных от отработанных покрытий состава MeCrAlY . На растровом электронном микроскопе JSM 6490LV проведен анализ микроструктуры рабочих лопаток из сплава типа ЖС после ГИП и термической обработки (рис. 4, в, з). По результатам анализа установлено, что кубическая морфология γ' -фазы восстановлена.

После ГИП и термической обработки рабочих лопаток ГТД из сплава типа ЖС проведен дефектоскопический контроль внешней поверхности лопаток на наличие дефектов с использованием метода капиллярного люминесцентного контроля с III классом чувствительности, обеспечивающим выявление дефектов с минимальной шириной раскрытия 10 мкм.

По результатам люминесцентного контроля установлено, что основные дефекты лопаток из сплава типа ЖС – трещины на торцевой периферической части лопаток протяженностью не более 3 мм. Трещины имели поверхностный характер, без проникновения во внутреннюю полость охлаждающих каналов. Для последующего ремонта проведена механическая обработка трещин абразивными дисковыми инструментами до полного удаления.

Внешний вид дефектов рабочих лопаток из сплава типа ЖС до и после механической зачистки приведен на рис. 5.

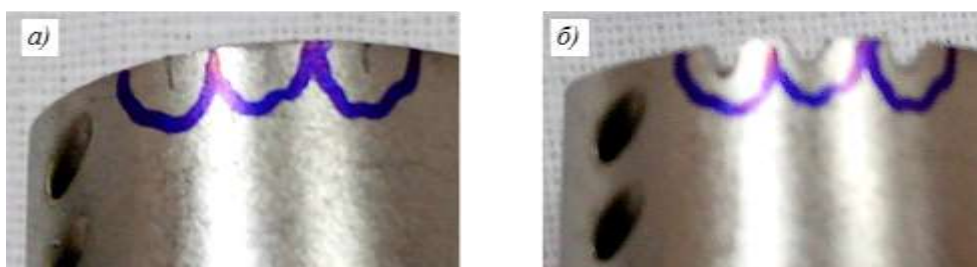


Рис. 5. Внешний вид дефектов рабочих лопаток из сплава типа ЖС до (а) и после механической зачистки (б)

После механической зачистки проведена пайка мест разделки трещин композиционными припоями разработки ФГУП «ВИАМ» и механическая обработка мест пайки абразивными дисковыми инструментами и шарошками до выравнивания поверхности.

Для контроля мест пайки на наличие дефектов после механической обработки проведен дефектоскопический контроль лопаток с использованием метода люминесцентного контроля. Результаты люминесцентного контроля показали, что в отремонтированных участках лопаток из сплава типа ЖС отсутствуют дефекты.

Внешний вид рабочих лопаток из сплава типа ЖС двух серий после механической обработки мест пайки поврежденных участков поверхности приведен на рис. 6.

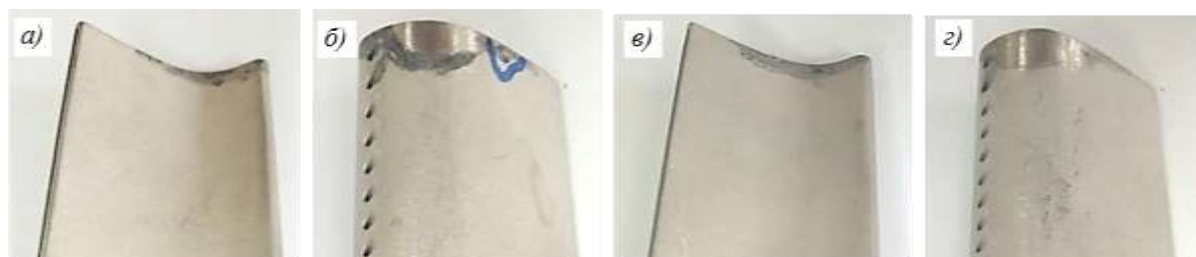


Рис. 6. Внешний вид рабочих лопаток из сплава типа ЖС серий 1 (а, б) и 2 (в, з) после механической обработки мест пайки со стороны корыта (а, в) и спинки (б, з)

На внешнюю поверхность отремонтированных рабочих лопаток ГТД из сплава типа ЖС по технологии ионно-плазменного напыления на установке МАП-3 нанесены жаростойкие покрытия состава MeCrAlY толщиной от 40 до 50 мкм. Внешний вид лопаток из сплава типа ЖС двух серий, с нанесенными покрытиями состава MeCrAlY , приведен на рис. 7.

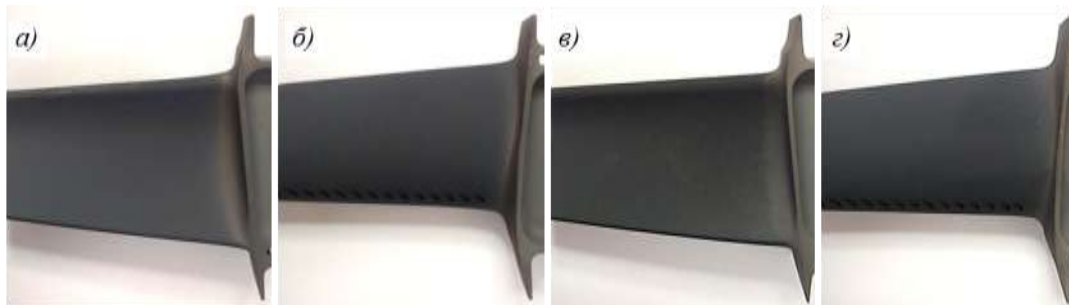


Рис. 7. Внешний вид отремонтированной рабочей лопатки из сплава типа ЖС серий 1 (а, б) и 2 (в, з) с покрытием состава MeCrAlY , нанесенным со стороны корыта (а, в) и спинки (б, з)

Заключения

Метод электролитно-плазменного удаления дефектных и отработанных защитных покрытий с поверхности лопаток ГТД может стать альтернативной заменой традиционным методам (механическому, химическому и электрохимическому) удаления покрытий при ремонте лопаток ГТД. Основными преимуществами данного метода по сравнению с традиционными методами удаления покрытий являются возможность полной автоматизации и высокая производительность процесса, для приготовления электролитов используются малотоксичные вещества с концентрацией основного вещества в электролите не более 10% (по массе).

Показано, что данный способ может быть использован для удаления отработанных жаростойких покрытий состава MeCrAlY с поверхности рабочих лопаток ГТД из сплава типа ЖС, при этом контроль полноты удаления покрытий можно осуществлять по проявлению макроструктуры материала основы, что значительно облегчает идентификацию момента окончания процесса.

Таким образом, метод электролитно-плазменного удаления защитных покрытий может быть рекомендован для промышленного освоения предприятиями, осуществляющими ремонт ГТД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора газотурбинных двигателей // *Электromеталлургия*. 2016. №10. С. 23–38.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Помелов Я.А. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // *Конверсия в машиностроении*. 1999. №2. С. 42–47.
3. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток ГТД // *Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия*. М.: Наука, 2006. С. 531–608.
4. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // *Металлы*. 2007. №5. С. 23–34.
5. Космин А.А., Будиновский С.А., Мубояджян С.А. Жаро- и коррозионностойкое покрытие для рабочих лопаток турбины из перспективного жаропрочного сплава ВЖЛ21 // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №1 (46). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-17-24.

6. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Чубаров Д.А. Технология получения ионно-плазменных жаростойких подслоев с повышенным содержанием алюминия для перспективных ТЗП // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S5. С. 56–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-56-60.
7. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
8. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 60–70.
9. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Ягодкин Ю.Д. Перспективы применения ионно-плазменной технологии высоких энергий для межресурсного ремонта лопаток турбин // *Авиационные материалы и технологии*. 2002. №1. С. 6–13.
10. Method of removing a coating from a substrate: pat. US6905396B1; filed 20.11.03; publ. 14.07.05.
11. Process for treating the surface of a component, made from a Ni based superalloy, to be coated: pat. US6440238B1; filed 09.08.99; publ. 27.08.02.
12. Method for repairing a thermal barrier coating: pat. US6544346B1; filed 01.07.97; publ. 08.04.03.
13. Method of decoating a turbine blade: pat. US6660102B2; filed 27.12.00; publ. 17.10.02.
14. Process for applying a protective layer: pat. US7736704B2; filed 15.09.04; publ. 10.08.06.
15. Method for selectively removing coatings from metal substrates: pat. US8021491B2; filed 07.12.06; publ. 22.10.09.
16. Method for removal of surface layers of metallic coatings: pat. US6036995A; filed 31.01.97; publ. 14.03.00.
17. Method for removing aluminide coating from metal substrate and turbine engine part so treated: pat. US7270764B2; filed 09.01.03; publ. 03.11.05.
18. Method for cleaning metal parts: pat. US4324594A; filed 02.02.78; publ. 13.04.82.
19. Chemical stripping composition and method: pat. US8859479B2; filed 26.08.11; publ. 28.02.13.
20. Способ удаления жаростойкого покрытия с деталей из жаропрочных никелевых сплавов: пат. 2339738C1 Рос. Федерация; заявл. 27.03.07; опубл. 27.11.08.
21. Способ удаления покрытий с деталей из жаростойких сплавов: пат. 2200211C2 Рос. Федерация; заявл. 07.03.01; опубл. 10.03.03.
22. Способ ремонта лопаток турбины газотурбинного двигателя: пат. 2367554C2 Рос. Федерация; заявл. 08.11.07; опубл. 20.09.09.
23. Электролитно-плазменная обработка и нанесение покрытий на металлы и сплавы // *Успехи физики металлов*. 2005. Т. 6. С. 273–344.
24. Воленко А.П., Бойченко О.В., Чиркунова Н.В. Электролитно-плазменная обработка металлических изделий // *Вектор науки ТГУ*. 2012. №4 (22). 2012. С. 144–147.
25. Способ удаления покрытия с металлической подложки: пат. 2094546C1 Рос. Федерация; заявл. 03.04.95; опубл. 27.10.97.
26. Способ удаления жаростойкого металлического покрытия: пат. 2228396C1 Рос. Федерация; заявл. 19.09.02; опубл. 10.05. 04.
27. Способ удаления алюминидного покрытия на основе никеля: пат. 2211261C2 Рос. Федерация; заявл. 12.11.01; опубл. 27.08.03.
28. Способ контроля степени удаления покрытия с деталей из жаропрочных никелевых сплавов: пат. 2440878C2 Рос. Федерация; заявл. 21.04.09; опубл. 27.01.12.
29. 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 669.018.44:669.245

А.С. Шпагин¹, В.В. Кучеряев¹, М.В. Бубнов¹**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЖАРОПРОЧНЫХ
НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ВЖ175 И ЭП742**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-27-35

Представлены результаты по разработке базы данных реологических свойств жаропрочных никелевых сплавов ВЖ175 и ЭП742. Показана последовательность действий для создания базы данных реологических свойств материала и ее проверки на работоспособность. Использование разработанной базы данных в программе QForm обеспечит возможность компьютерного моделирования различных процессов обработки давлением сплавов ВЖ175 и ЭП742 для разработки новых технологий получения деформированных полуфабрикатов из данных сплавов.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, компьютерное моделирование, обработка металлов давлением, база данных, реологические свойства, напряжение течения, штамповка, деформация.

A.S. Shpagin¹, V.V. Kucheryaev¹, M.V. Bubnov¹**COMPUTER SIMULATION OF THERMOMECHANICAL PROCESSING
OF HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS VZh175 AND EP742**

This article represents the results of the database development of the rheological properties related to the heat-resistant Nickel alloys VZh175 and EP742. It also shows the sequence of actions for creating of rheological model of material and checking its operability. The using of the mentioned database in the program QForm will provide the possibility of computer simulation of various processes of pressure treatment of alloys VZh175 and EP742 for the development of new technologies for obtaining deformed semi-finished products from these alloys.

Keywords: heat-resistant nickel alloys, computer simulation, metal forming, database, rheological properties, flow stress, stamping, deformation.

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 металлургической промышленности требует применения принципиально новых подходов при разработке новых технологий в области материаловедения [1, 2]. Современные жаропрочные никелевые сплавы обладают высоким уровнем прочностных свойств и сложным химическим составом, что отрицательно сказывается на их пластичности и затрудняет процесс изготовления из них деталей требуемой формы и размеров [3]. Таким образом, разработку технологий получения деформированных полуфабрикатов из данных сплавов целесообразно осуществлять с применением компьютерного моделирования для снижения материальных затрат на проведение прямых экспериментов [4, 5].

Компьютерное моделирование термомеханической обработки металлов и сплавов проводится в программах, использующих метод конечных элементов [6]. Разработка программ для моделирования процессов обработки металлов давлением началась

в 1980-х годах. Из-за недостаточных мощностей оборудования первые программные комплексы отличались низкой производительностью – моделирование нетривиальных процессов обработки давлением продолжалось несколько дней. Но даже с такими недостатками использование моделирования оказалось полезным для разработки новых технологий деформации, в связи с чем работы по совершенствованию программного обеспечения были продолжены.

В настоящее время разработано много программных комплексов для решения задач по обработке металлов давлением, например QForm 3D, Deform, 3DANSYS, Forge3. Развитие вычислительной техники позволяет не только прогнозировать формообразование металла и рассчитывать силовые параметры, но и проводить расчет микроструктуры, фазовых превращений, решать упругопластические задачи при нагреве и охлаждении [7, 8].

Во ФГУП «ВИАМ» используется программное обеспечение QForm, разработанное ООО «КванторФорм» (Россия). Программа QForm обладает всем необходимым набором инструментов для моделирования различных процессов термомеханической обработки металлов [9]. Она предназначена для математического моделирования методом конечных элементов технологических процессов обработки металлов давлением с учетом термомеханических процессов нагрева и охлаждения металла, в том числе в процессе деформации, а также взаимодействия деформируемой заготовки с технологическим инструментом и оборудованием.

Для построения процесса деформации выбранного металла или сплава в первую очередь необходимы данные по сопротивлению деформации (напряжению течения) материала при определенных температурах, скоростях и степенях деформации. Эти данные содержатся в базе данных деформируемых материалов, имеющейся в программе QForm. Но в стандартной базе данных деформируемых материалов не представлены новейшие и перспективные сплавы, из которых в настоящее время изготавливаются детали для авиационной отрасли. Из-за отсутствия базы данных реологических свойств конкретного материала разработчикам приходится использовать в качестве исходных материалов устаревшие сплавы и сплавы-аналоги.

Реологические модели деформируемых материалов из стандартной базы данных QForm разработаны на основе сведений из справочников и могут иметь значительные расхождения со свойствами реальных материалов, так как исследования проводились на разном испытательном оборудовании, не всегда учитывалось состояние поставки материала. Последняя систематизация реологических свойств отечественных металлических материалов производилась в 1983 г., результаты исследований изложены в справочнике «Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов» [10]. Наличие систематизированной базы данных реологических свойств новых жаропрочных сплавов позволило бы решать многие технологические задачи по термомеханической обработке данных сплавов [11, 12].

Для повышения точности расчетов компьютерного моделирования во ФГУП «ВИАМ» проведена работа по созданию базы данных реологических свойств новых сплавов, наиболее часто используемых в производстве. Одними из таких сплавов являются жаропрочные никелевые сплавы ВЖ175 и ЭП742, из которых изготавливаются диски турбин и компрессора высокого давления [13, 14].

Для создания реологической базы данных материала необходимо:

- провести экспериментальные исследования по определению напряжения течения материала при различных температурах, скоростях и степенях деформации;
- провести сравнительный анализ расчетных и экспериментальных значений энергосиловых параметров;
- провести сравнительный анализ формообразования и энергосиловых параметров в реальном процессе и при использовании компьютерного моделирования;

– при необходимости провести доработку реологической модели с помощью ввода поправочного коэффициента.

Напряжение течения металла (σ) рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{F}{A_k},$$

где F – осевая сжимающая нагрузка; A_k – конечная площадь поперечного сечения цилиндрического образца после испытания до заданной деформации.

Данные по напряжению течения материала могут быть занесены в QForm в виде постоянной величины, табличной функции или формулы. При задаче реологии в виде формулы используется уравнение Хензеля–Шпиттеля [15]:

$$\sigma = A \cdot e^{-m_1 T} \cdot \varepsilon^{m_2} \cdot e^{(-m_4 \cdot \varepsilon)} \cdot \dot{\varepsilon}^{m_3},$$

где A , m_1 , m_2 , m_3 , m_4 – эмпирические коэффициенты; e – экспонента; T – температура, °C; ε – деформация; $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации, с^{-1} .

Эмпирические коэффициенты находят с помощью аппроксимации зависимостей напряжения течения от температуры, скорости и степени деформации. В случае если сравнительный анализ расчетных и экспериментальных графиков «усилие–деформация» показал, что характер кривых совпадает, но существует значительное отклонение от экспериментальных данных, достаточно будет ввести поправочный коэффициент и умножить его на коэффициент A .

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 3.2. «Компьютерное моделирование, в том числе с применением нейронных сетей, процессов обработки давлением с прогнозированием структуры, комплекса механических и эксплуатационных свойств изделий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [16].

Материалы и методы

Исходными материалами служили цилиндрические образцы для испытаний на осадку. Образцы из сплава ЭП742 изготавливали из кованого прутка, из сплава ВЖ175 – из шайбы, полученной осадкой заготовки из прессованного прутка.

Испытания на сжатие осуществляли на модульном комплексе Gleeble-3800 в соответствии с ГОСТ 8817–82 «Металлы. Метод испытания на осадку» с построением кривых зависимости напряжения течения материала от логарифмической степени деформации (кривых пластического течения) при указанных температурах и скоростях испытаний. На каждую температуру и скорость испытано по три цилиндрических образца диаметром 10 мм и высотой 15 мм.

Компьютерное моделирование проводили в программном комплексе QForm с использованием полученных в результате экспериментальных исследований реологических свойств сплавов ВЖ175 и ЭП742.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные исследования по определению напряжения течения материала при различных температурах, скоростях и степенях деформации

Экспериментальные исследования напряжения течения необходимы для построения кривых упрочнения сплава при различных температурных и скоростных параметрах. Полученные кривые упрочнения интегрируются в программу QForm и используются при построении различных задач по обработке давлением. Расчет энергосиловых параметров деформации напрямую зависит от данных по напряжению течения материала.

Для определения напряжения течения используют различные методы. Основными из них являются испытания на растяжение, сжатие и кручение. Наиболее эффективным является метод сжатия образцов, за счет которого возможно получить кривые упрочнения при высоких степенях деформации.

Испытания на сжатие представляют собой одноосное сжатие цилиндрических образцов между двумя плоскопараллельными бойками (рис. 1). По полученным данным строятся кривые упрочнения в координатах «напряжение течения–деформация».

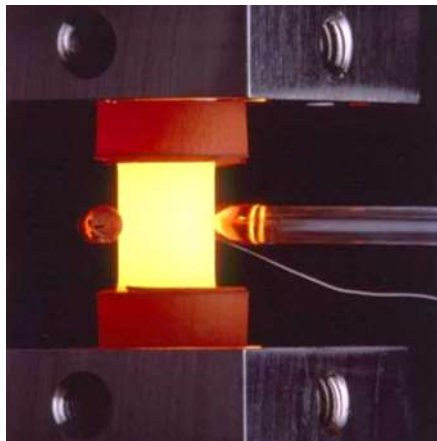


Рис. 1. Испытания на сжатие цилиндрического образца

Испытания проводили на модульном комплексе Gleeble-3800. Температурные интервалы испытаний выбирали исходя из инструкций на термомеханическую обработку выбранных сплавов с учетом возможного перегрева и переохлаждения. Выбранные интервалы составили: 900–1200°C – для сплава ВЖ175 и 850–1150°C – для сплава ЭП742, с шагом 50°C. Скорости испытаний устанавливали в диапазоне от 10^{-3} до 10 с^{-1} . Степень деформации выбрана по данным о технологической пластичности сплавов ВЖ175 и ЭП742 и составила 35%. По результатам трех испытаний на точку строили усредненные кривые упрочнения, которые заносили в базу QForm в виде табличной функции, так как дальнейший анализ расчетных и экспериментальных данных показал, что полученные реологические базы данных не требуют доработки.

Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных значений энергосиловых параметров и формообразования

Перед началом использования полученной реологической базы данных необходимо провести проверку расчета энергосиловых параметров и формообразования для оценки достоверности полученных реологических свойств. Провести проверку можно с помощью моделирования процесса осадки с условиями, максимально соответствующими условиям эксперимента (рис. 2).

Полученные в результате моделирования графики «усилие–деформация» сравнивают с графиками, полученными в результате эксперимента. Поскольку испытания проводили на трех образцах на одну температуру и скорость, для построения экспериментального графика использовали усредненные значения. В первую очередь необходимо понять, соответствует ли характер кривой «усилие–деформация», полученной в ходе компьютерного моделирования, кривой, полученной в ходе эксперимента (рис. 3). По соответствию расчетных и экспериментальных графиков можно понять, нуждается ли реологическая модель в доработке или ее можно использовать для моделирования термомеханической обработки выбранного сплава.

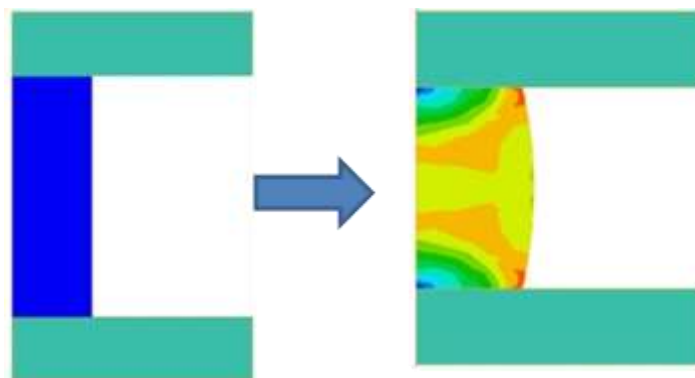
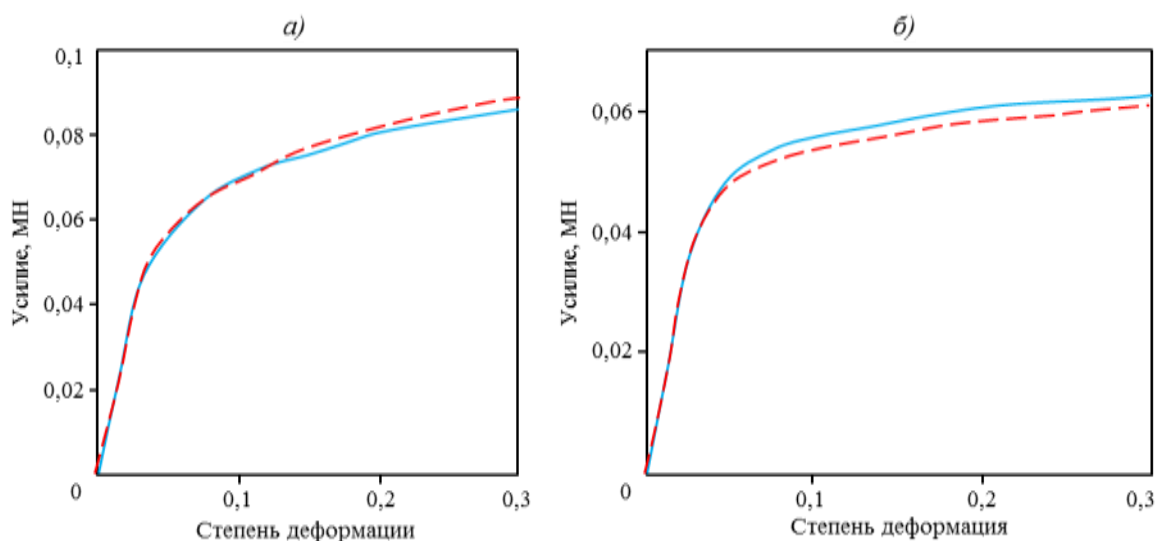


Рис. 2. Моделирование процесса осадки образцов

Рис. 3. Сравнительный анализ энергосиловых параметров сплавов ВЖ175 (а) и ЭП742 (б) для температуры 950°C и скорости 10 с⁻¹:

— экспериментальные данные; - - - данные из базы QForm

Как видно из данных рис. 3, на примере температуры 950°C и скорости 10 с⁻¹, характер кривых «усилие–деформация», полученных путем моделирования, соответствует экспериментальным данным.

Для проверки точности полученной реологической базы данных также необходимо вычислить общую ошибку моделирования. Она определяется суммированием ошибки вычисления силы деформирования и ошибки прогнозирования геометрической формы:

$$err = err_1 + err_2,$$

где err – общая ошибка моделирования; err_1 – ошибка вычисления силы деформирования; err_2 – ошибка прогнозирования геометрической формы.

Ошибка вычисления сил деформирования определяется как среднеквадратичное отклонение сил деформирования по результатам эксперимента (P_{exp}) и расчета (P_{com}) для нескольких точек нагрузочного графика:

$$err_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_{expi} - P_{comi}}{P_{expi}} \right)^2.$$

Ошибка прогнозирования геометрической формы определяется по формуле

$$err_2 = \frac{D_{\text{exp}} + D_{\text{com}}}{D_{\text{exp}}},$$

где D_{exp} – максимальный диаметр образца в результате эксперимента; D_{com} – максимальный диаметр образца в результате моделирования.

Расчет общей ошибки моделирования для всех температурно-скоростных интервалов испытаний показал, что общая ошибка моделирования для сплава ВЖ175 не превышает 5%, а общая ошибка моделирования для сплава ЭП742 не превышает 7%. По полученным результатам можно сделать вывод, что разработанные реологические базы данных сплавов жаропрочных никелевых сплавов ВЖ175 и ЭП742 позволяют достаточно точно спрогнозировать процесс деформации выбранных сплавов и не нуждаются в доработке.

Сравнительный анализ формообразования и энергосиловых параметров в реальном процессе и при использовании компьютерного моделирования

Для проверки работоспособности разработанной базы данных реологических свойств в реальном процессе проведено моделирование серийного процесса изготовления штамповок из сплава ЭП742, производство которых налажено во ФГУП «ВИАМ». Для производства штамповок дисков для газотурбинных двигателей и энергетических установок во ФГУП «ВИАМ» создан участок, оснащенный гидравлическими прессами с усилием 630 и 1600 тс с индукционным нагревом штампов [17, 18]. Моделирование проводили в полном соответствии с технологией изготовления штамповки – с учетом температуры, скорости, степени деформации, а также продолжительности охлаждения заготовки на воздухе и в инструменте. Для того чтобы показать, насколько сильно может отличаться результат моделирования при использовании реологической базы данных сплавов-аналогов, проведено моделирование процесса штамповки с использованием реологии сплава ЭИ867 (рис. 4).

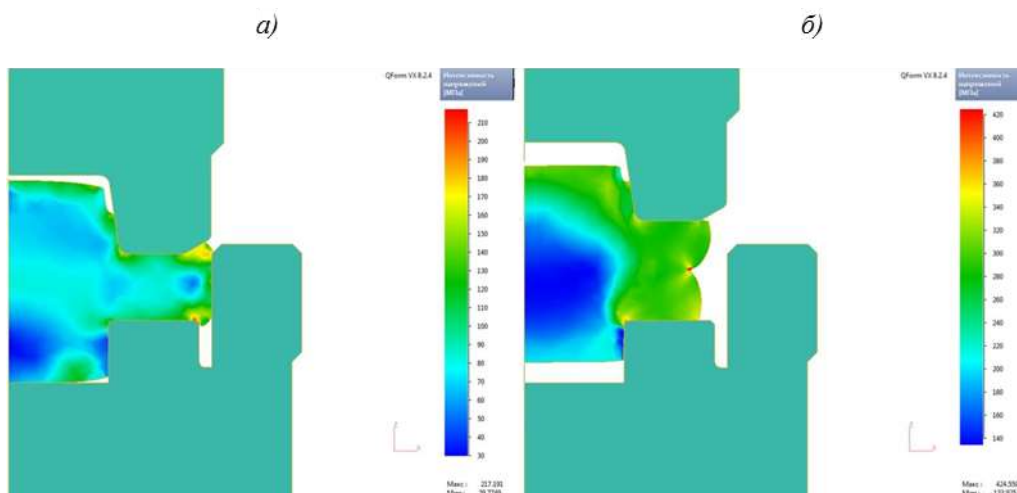


Рис. 4. Моделирование процесса штамповки из сплава ЭП742 с реологией сплавов ЭП742 (а) и ЭИ867 (б)

Изготовление штамповок данного шифра проводится на изотермическом прессе с усилием 630 тс. На последнем переходе пресс работает на максимальных усилиях, в связи с чем использование в качестве исходной реологической модели данных сплавов-

аналогов может привести к неполному заполнению гравюры штампа металлом из-за значительной разницы значений напряжения течения в требуемом температурном интервале деформации. В данном случае при использовании реологии другого сплава металл не достигает стенок контейнера, заготовка не может оформиться до конца и не приобретает нужной для изготовления обточенной штамповки геометрической формы необходимого размера (рис. 5).

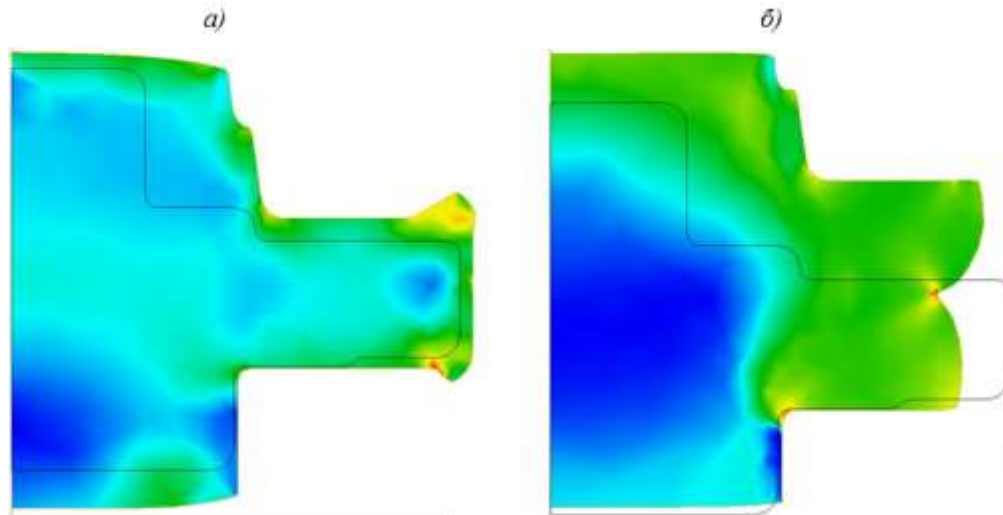


Рис. 5. Контур обточенной штамповки, наложенный на результаты моделирования с реологией сплавов ЭП742 (а) и ЭИ867 (б)

После моделирования необходимо сравнить форму и размеры штамповки с результатом, полученным путем компьютерного моделирования (рис. 6).



Рис. 6. Внешний вид штамповки, полученной в процессе реальной штамповки (а) и компьютерного моделирования (б)

Анализ формообразования показал, что форма и размеры модели соответствуют форме и размерам штамповки с погрешностью не более 10%. Несоответствие расчетных и экспериментальных размеров может быть вызвано износом штамповой оснастки и вытеканием смазки в процессе штамповки.

Для проведения сравнительного анализа энергосиловых параметров построены графики зависимости усилий от продолжительности для реального процесса штамповки и компьютерного моделирования. Графики усилий при штамповке сравнивали с графиком усилий, полученным в результате компьютерного моделирования (рис. 7). Видно, что характер кривых «усилие–продолжительность процесса» совпадает. Отклонение расчетных и экспериментальных значений в среднем составило не более 7%. По полученным результатам анализа формообразования и энергосиловых параметров в реальном процессе и при использовании компьютерного моделирования можно сделать

вывод, что разработанная база данных реологических свойств может быть использована для моделирования различных процессов термомеханической обработки.

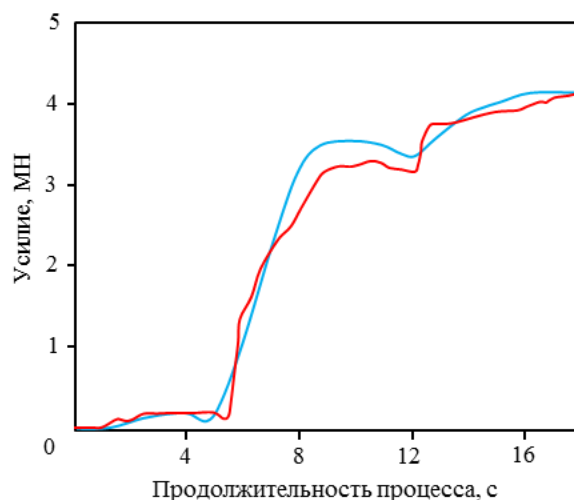


Рис. 7. Графики зависимости усилий от продолжительности процесса для штамповки (—) и компьютерного моделирования (—)

Заключения

Компьютерное моделирование значительно облегчит работу инженеров и технологов, так как позволяет не тратить время и ресурсы на проведение прямых экспериментов и разработку штамповой оснастки. Разработанные реологические модели жаропрочных никелевых сплавов ВЖ175 и ЭП742 показали свою работоспособность и возможность их применения для разработки новых технологий термомеханической обработки данных сплавов. Результаты расчетов, полученные с использованием данных моделей, будут обеспечивать сходимость результатов с реальным экспериментом на уровне 90–95%.

Реологическая модель сплава должна содержать информацию о напряжении течения материала в требуемых температурно-скоростных интервалах, подтвержденную проведенными экспериментальными исследованиями. Достоверный расчет энергосиловых параметров процесса деформации и формообразования возможен только при использовании реологической модели конкретного сплава, из которого будет изготавливаться деформированный полуфабрикат. Использование в качестве исходной модели реологии сплавов-аналогов и устаревших сплавов не позволяет в должной мере получить достоверные результаты.

Использование реологических свойств сплавов в компьютерных программах моделирования процессов обработки металлов давлением обеспечит:

- повышение точности результатов расчета формообразования в процессах обработки металлов давлением. Корреляция экспериментальных и расчетных (полученных методом математического моделирования с применением реологических свойств) данных будет обеспечена на уровне 90–95%;
- снижение материальных затрат на проведение прямых экспериментов по отработке технологии обработки давлением в 2–3 раза;
- сокращение трудоемкости операций доработки штамповой оснастки на 50–60%;
- уменьшение припусков и напусков на 30–40% и увеличение коэффициента использования металла на 10–15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. №15 (941). С. 49–53.
2. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
3. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
4. Оспенникова О.Г., Бубнов М.В., Капитаненко Д.В. Компьютерное моделирование процессов обработки металлов давлением // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 141–147.
5. Разуваев Е.И., Моисеев Н.В., Капитаненко Д.В., Бубнов М.В. Современные технологии обработки металлов давлением // Труды ВИАМ: электрон-науч.-технич. журн. 2015. №2. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-3-3.
6. Гун Г.Я. Теоретические основы обработки металлов давлением. М.: Metallurgy, 1980. 456 с.
7. Биба Н.В., Лишний А.И., Стебунов С.А. Эффективность применения моделирования для разработки технологии штамповки // Кузнечно-штамповочное производство. 2001. №5. С. 39–44.
8. Бакрадзе М.М., Скугорев А.В., Кучеряев В.В., Бубнов М.В. Компьютерное моделирование технологических процессов обработки металлов давлением как инструмент разработки новых технологий // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 175–185. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-175-185.
9. Стебунов С.А., Биба Н.В. QForm – программа, созданная для технологов // Кузнечно-штамповочное производство. 2004. №9. С. 38–43.
10. Полухин П.И., Гун Г.Я., Галкин А.М. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1983. 488 с.
11. Гладков Ю.А., Мордвинцев П.С. Моделирование технологических процессов штамповки при решении задач авиа- и двигателестроения // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2012. №5. С. 38–47.
12. Стебунов С.А., Бочаров Ю.А. Сертификация авиационных поковок на основе моделирования процессов в программе QForm // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2011. №6. С. 33–35.
13. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Летников М.Н., Мазалов И.С. Применение новых деформируемых никелевых сплавов для перспективных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 116–129. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-116-129.
14. Волков А.М., Востриков А.В., Бакрадзе М.М. Принципы создания и особенности легирования гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №8 (44). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-2-2.
15. Хензель А., Шпиттель Т. Расчет энергосиловых параметров в процессах обработки металлов давлением: справ. изд. Пер. с нем. М.: Metallurgy, 1982. 360 с.
16. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
17. Пономаренко Д.А., Моисеев Н.В., Скугорев А.В. Производство дисков ГТД из жаропрочных сплавов на изотермических прессах // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 13–16.
18. Пономаренко Д.А., Моисеев Н.В., Скугорев А.В. Эффективная технология изготовления дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2013. №10. С. 13–17.

УДК 66.017

Н.В. Севостьянов¹, Н.П. Бурковская¹, Т.А. Болсуновская¹, И.Ю. Ефимочкин¹

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЙ НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА Ti_3SiC_2

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-36-45

Представлены результаты научного анализа триботехнических свойств материалов на основе карбосилицида титана в паре трения с керамическими и металлическими контртелами. Дана сравнительная оценка кристаллической структуры и параметров решетки карбосилицида титана со слоистыми материалами на примере графита и тетрагонального нитрида бора. С применением метода искрового плазменного спекания получен материал на основе карбосилицида титана. Проведено исследование влияния температуры испытаний на коэффициент трения полученного материала с контртелами из стали и твердого сплава ВК6. Установлено значительное увеличение коэффициента трения карбосилицида титана в диапазоне температур от 100 до 200°C.

Ключевые слова: MAX-фаза, карбосилицид титана, Ti_3SiC_2 , SPS, искровое плазменное спекание, коэффициент трения, износ, слоистая структура.

N.V. Sevostyanov¹, N.P. Burkovskaya¹, T.A. Bolsunovskaya¹, I.Yu. Efimochkin¹

INFLUENCE OF TESTING TEMPERATURE ON Ti_3SiC_2 TITANIUM CARBOSILICIDE TRIBOLOGICAL PROPERTIES

The tribotechnical characteristics data of materials based on titanium carbosilicide obtained by various researchers is comprised in the paper. A comparative assessment of crystal structure and lattice parameters of titanium carbosilicide in comparison with layered materials such as graphite and tetragonal boron nitride are given. The authors obtained a material based on titanium carbosilicide synthesized by spark plasma sintering.

The temperature influence on friction coefficient of synthesized material was studied against counter bodies of EP866 bearing-grade steel or VK-6 hard alloy. A significant increase in the friction coefficient of titanium carbosilicide in the temperature range from 100 to 200°C has been established.

Keywords: MAX phase, titanium carbosilicide, Ti_3SiC_2 , SPS, spark plasma sintering, friction coefficient, wear, layered structure.

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

Современное развитие таких отраслей промышленности, как авиационная, энергетическая, машиностроительная и др., связано с разработкой и внедрением новых материалов, обеспечивающих работоспособность ответственных узлов и конструкций в условиях эксплуатации. К числу таких материалов относятся материалы антифрикционного назначения, которые должны характеризоваться низким коэффициентом трения (не более 0,5), высокими износостойкостью и несущей способностью [1–5].

Наиболее низкими значениями коэффициента трения (от 0,1 до 0,3) обладают такие материалы, как графит, нитрид бора, дисульфид молибдена, что обусловлено

особенностями их слоистого строения. Однако низкие механические свойства указанных материалов накладывают ограничения на их несущую способность и долговечность. В связи с этим в последнее время в качестве новых антифрикционных материалов большой интерес представляет нанослойная керамика на основе МАХ-фаз, которая имеет слоистую структуру, схожую со структурой графита и нитрида бора, и тем самым может характеризоваться хорошими антифрикционными свойствами. Для данного класса материалов возможно скольжение вдоль базисной плоскости, что обеспечивается низкой энергией связи между плоскостями спайности. Для начала скольжения атомных слоев необходимо преодолеть энергетический барьер связи атомов, дальнейшее движение атомов вдоль плоскостей не требует больших энергетических затрат, так как их энергетическое состояние при перемещении по плоскости не изменяется. Деформация МАХ-фаз происходит с формированием излома и полосы сдвига, с расслаиванием отдельных зерен. Дислокации легко зарождаются и обладают высокой подвижностью при комнатной температуре [6–8].

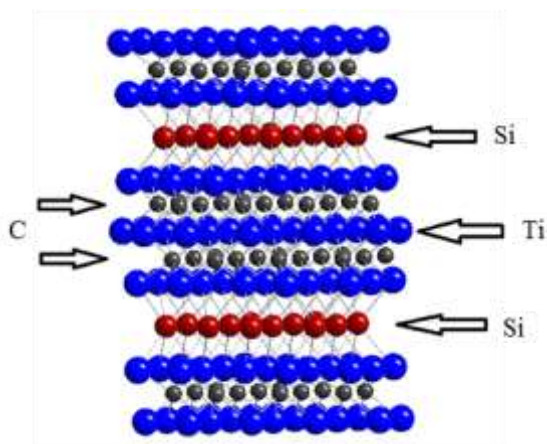
Большинство материалов на основе МАХ-фаз сочетают свойства керамики и металлов: высокий модуль упругости, относительно низкая твердость, низкая плотность, высокая химическая и коррозионная стойкость, устойчивость к тепловым ударам. Материалы данного класса обладают хорошей электро- и теплопроводностью, устойчивостью к высокотемпературному окислению, высокой радиационной стойкостью и хорошо обрабатываются механически. Наиболее перспективным из них является карбосилицид титана Ti_3SiC_2 , который относится к термодинамически стабильным соединениям семейства наноламинарных соединений [9–19].

В табл. 1 представлена сравнительная характеристика параметров кристаллической решетки графита, гексагонального нитрида бора и карбосилицида титана, на рис. 1 – модель слоистой кристаллической структуры Ti_3SiC_2 [20–22].

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки слоистых материалов

Материал		Параметр решетки, нм
Графит С		$a=0,1415$ $b=0,33538$
Гексагональный BN		$a=0,1446$ $b=0,3331$
Ti_3SiC_2	Ti–C	0,21645
	Ti–Si	0,26261

Рис. 1. Модель слоистой кристаллической структуры Ti_3SiC_2

Из данных табл. 1 видно, что наиболее вероятен сдвиг между атомными слоями базисных плоскостей Ti и Si в виду большей длины связи между атомами Ti–Si в слоях кристаллической структуры.

Несмотря на перспективность материалов на основе MAX-фаз для применения в узлах трения, работ по изучению их триботехнических характеристик сравнительно немного. Так, с использованием метода латерально-силовой микроскопии (которая фиксирует силу трения между атомами поверхности образца и кантилевера) на базисных плоскостях Ti_3SiC_2 или расслаиваниях по плоскостям спайности кристалла Ti_3SiC_2 [7] показано, что эти базисные плоскости характеризуются сверхнизкими коэффициентами трения $(2-5) \cdot 10^{-3}$ в паре трения с контртелом из Si_3N_4 . Эксперименты проводили в атмосфере воздуха и в вакууме на образцах материала с размером зерна до 15 мкм. Авторами работы также проведены испытания образцов в форме дисков из поликристаллического Ti_3SiC_2 в атмосфере воздуха в паре трения со сталью при нагрузке 0,15–0,9 Н. Коэффициент трения составил 0,11–0,12 [7].

В работе [8] представлены результаты исследований по изучению антифрикционных свойств материалов на основе Ti_3SiC_2 с мелкозернистой и крупнозернистой структурой в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Коэффициент трения определяли по схеме трения «палец–диск», в качестве контртела использовали стальной шарик диаметром 9,5 мм, подаваемая нагрузка составляла 5 Н, скорость скольжения 0,1 м/с, путь трения 46,3 м. Испытания на износостойкость проводили в контакте с алмазной шкуркой. По результатам испытаний установлено, что для материалов характерна начальная стадия трансформации, при которой коэффициент трения увеличивается линейно с 0,15 до 0,45, а затем постепенно растет до значения 0,83. Определено, что начальная стадия перехода более длительная для крупнозернистого материала. Среднее значение износа при скольжении составило $4,25 \cdot 10^{-3}$ и $1,34 \cdot 10^{-3}$ мм³/(Н·м) для материалов с мелкозернистой и крупнозернистой структурой соответственно; при испытаниях в контакте с алмазной шкуркой скорость износа соответственно составила $6,14 \cdot 10^{-2}$ и $3,96 \cdot 10^{-2}$ мм³/(Н·м).

В работе [9] представлены результаты исследований износа и коэффициента трения материалов на основе карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , содержащих до 7% (по массе) TiC, в паре трения с контртелом из стали по схеме трения «палец–диск» при различных нагрузках. Показано, что изменение нагрузки с 7,7 до 14,7 Н при постоянной скорости скольжения 0,7 м/с приводит к незначительному увеличению коэффициента трения – с 0,4 до 0,5, износ увеличивается линейно со скоростью $9,9 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м). В процессе испытаний на дорожке трения диска Ti_3SiC_2 зафиксированы продукты износа, представляющие собой частицы материалов пары трения, в то время как на поверхности стального пальца в основном присутствуют продукты износа стали. При этом на стальном пальце наблюдался эффект микрорезания – основной механизм абразивного износа, который определяется разрушением и расслоением зерен, переносом материала на поверхность диска карбосилицида титана с последующим адгезионным износом стали.

В работе [10] исследован процесс сухого трения Ti_3SiC_2 с контртелами из Ti_3SiC_2 и алмаза при возвратно-поступательном движении по схеме «палец–диск». Коэффициенты трения Ti_3SiC_2 в контакте с контртелом из Ti_3SiC_2 достигают значений 1,16–1,43, в то время как коэффициенты трения для пары трения Ti_3SiC_2 /алмаз находятся в интервале значений 0,06–0,1. Низкие коэффициенты трения пары Ti_3SiC_2 /алмаз авторы объясняют образованием пленки на поверхности Ti_3SiC_2 , аналогичной той, что образуется при трении графита.

Авторы работы [6] также изучали триботехнические свойства Ti_3SiC_2 с мелкозернистой и крупнозернистой структурой в паре трения с контртелами из стальных и нитридокремниевых (Si_3N_4) шаров. Установлено, что процессы трения протекают в две стадии. На первой стадии (стадии приработки) независимо от размера зерна коэффициент трения исследуемого материала не превышает: 0,15 – в паре трения со сталью и 0,11 – в паре трения с Si_3N_4 . При этом пленка продуктов трения состоит из оксида титана и карбидов, но не содержит кремния. На следующей стадии процесса трения коэффициент трения увеличивается: до 0,25–0,4 – в паре трения со сталью и до 0,35–0,45 – в паре трения с Si_3N_4 , продукты износа на поверхности Ti_3SiC_2 содержат железо (для стали) или смесь частиц обоих материалов пары трения (для Si_3N_4).

В работе [12] приведены результаты исследования процесса сухого трения карбосилицида титана Ti_3SiC_2 при комнатной температуре с контртелами из Ti_3SiC_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC и подшипниковой стали (GCr15). Испытания проводили по схеме трения «палец–диск» с возвратно-поступательным движением и частотой 10 Гц. Нагрузка на пару трения составляла 34 Н, что эквивалентно давлению ~1,5 ГПа. Наименьший коэффициент трения 0,43 и скорость износа $2,09 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ характерны для пары трения $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$; для пары трения $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{GCr15}$ они составляют 0,63 и $3,67 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ соответственно. Самый высокий коэффициент трения (1,30) зафиксирован для пары трения $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, а самая высокая скорость износа – для пары трения $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ ($1,87 \cdot 10^{-3} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$). Определены два механизма износа: механический износ и износ в результате окисления. Механический износ превалирует в случае работы Ti_3SiC_2 в парах трения с контртелами из Ti_3SiC_2 , Si_3N_4 или Al_2O_3 . В случае пары трения $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ в процессе испытаний преобладает окислительный износ, а на поверхностях трения формируется пленка из оксидов, которая защищает их от прямого контакта, при этом снижаются коэффициент трения и износ.

В работе [13] выявлено, что в процессе сухого трения в атмосфере воздуха с контртелом из углеродистой стали при скорости скольжения 20 м/с для спеченного Ti_3SiC_2 характерны коэффициент трения 0,27 и скорость износа $1,37 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$.

В работе [14] исследованы триботехнические свойства Ti_3SiC_2 в паре трения со сталью в условиях сухого трения при фреттинге (трении с малым перемещением, не превышающим размеры пятна контакта) при нагрузке от 1 до 10 Н. Коэффициент трения составил 0,5–0,6, а скорость износа $\sim 10^{-5} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Установлено, что фреттинг-износ сопровождается окислением с образованием оксидов TiO_2 , SiO_2 и Fe_2O_3 .

В работе [15] представлены результаты испытаний на износ композиционных материалов $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{--TiC}$ по схеме трения «шарик–диск», в качестве контртела использовали шарики из Al_2O_3 и Si_3N_4 . Образцы материалов получены методом искрового плазменного спекания при температурах 1050, 1250 и 1450°C. Максимальный износ наблюдается для образцов, спеченных при температуре 1250°C, минимальный – для образцов, спеченных при температуре 1050°C, что может быть объяснено изменением количественного содержания TiC в спеченном материале. Образцы, спеченные при температуре 1250°C, содержали ~1,5% (по массе) TiC, тогда как образцы, спеченные при 1050°C: 51,25% (по массе) TiC. Поскольку TiC имеет значительно более высокую твердость (23,5 ГПа) по сравнению с Ti_3SiC_2 (6 ГПа), нормальная нагрузка на Ti_3SiC_2 во время испытаний значительно снижается в его присутствии, что уменьшает эффект абразивного износа или разрушения на контактных поверхностях и приводит к меньшей потере массы образцов. В процессе трения в первые 10 мин инициируется механический износ, вызывая резкое увеличение коэффициента трения. После стадии приработки в процессе дальнейших испытаний

образовавшиеся частицы износа вызывают абразивный износ за счет взаимодействия с двумя поверхностями трения. Средний коэффициент трения для образцов, спеченных при температурах 1250 и 1450°C, составил ~0,85.

В табл. 2 обобщены научно-технические литературные сведения по триботехническим свойствам материалов на основе карбосилицида титана.

Таблица 2

Триботехнические свойства материалов на основе карбосилицида титана

Материал	Методика и условия испытаний	Скорость	Нагрузка, Н	Контртело (коэффициент трения)	Литературный источник
Однофазный Ti_3SiC_2	Латерально-силовая микроскопия на базисных плоскостях Ti_3SiC_2	–	Межатомные силы	Si_3N_4 $((2-5) \cdot 10^{-3})$	[7]
На основе Ti_3SiC_2 с мелкозернистой и крупнозернистой структурой	В паре трения «палец–диск»	0,1 м/мин	5	Стальной шарик диаметром 9,5 мм (0,83)	[8]
На основе Ti_3SiC_2 , содержащий до 7% (по массе) TiC	То же	0,7 м/мин	7,7–17,7	Сталь (0,4–0,5)	[9]
Однофазный Ti_3SiC_2	Возвратно-поступательное движение по схеме «палец–диск» (сухое трение)	–	–	Ti_3SiC_2 (1,16–1,43)	[10]
				Алмаз (0,06–0,1)	
На основе Ti_3SiC_2 с мелкозернистой и крупнозернистой структурой	Контртела из стальных и нитридокремниевых (Si_3N_4) шаров	–	–	Сталь (0,15–0,4)	[6]
				Si_3N_4 (0,11–0,45)	
Однофазный Ti_3SiC_2	Возвратно-поступательное движение по схеме «палец–диск» (сухое трение)	10 Гц	34 (~1,5 ГПа)	Ti_3SiC_2 (1,08)	[12]
				Al_2O_3 (1,30)	
				Si_3N_4 (1,17)	
				SiC (0,43)	
Спеченный однофазный Ti_3SiC_2	В паре трения с углеродистой сталью	20 м/мин	–	GCr15 (0,63)	[13]
Однофазный Ti_3SiC_2	В паре трения со сталью в условиях сухого трения при фреттинге	–	1–10	Углеродистая сталь (0,27)	
Однофазный Ti_3SiC_2	В паре трения со сталью в условиях сухого трения при фреттинге	–	1–10	Сталь (0,5–0,6)	[14]
Композиционные материалы Ti_3SiC_2 и Ti_3SiC_2 –TiC	В паре трения «шарик–диск»	200 об/мин	10	Al_2O_3 и Si_3N_4 (0,85)	[15]

Таким образом, анализ научно-технических литературных данных показал, что на триботехнические свойства Ti_3SiC_2 существенное влияние оказывает не только материал контртела, но и условия проведения испытаний (температура, скорость скольжения, приложенная нагрузка, атмосфера).

В связи с этим цель данной работы заключалась в изучении влияния температуры испытаний на триботехнические характеристики материала на основе слоистого карбосилицида титана, полученного методом искрового плазменного спекания.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 12. «Металломатричные и полиматричные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Образцы материала для триботехнических испытаний получали синтезом из элементарных порошков с применением метода искрового плазменного спекания. В качестве исходных компонентов использовали порошок титана марки ПТМ-1 (ТУ14-22-57-92), кремний кристаллический марки Кр00 (ГОСТ 2169-84), пиролитический графитовый порошок марки «ос.ч» (ГОСТ 16138-78). Предварительно проводили помол кристаллического кремния в планетарной мельнице с последующим просевом на ситах и отбором фракции 40–80 мкм. Все компоненты шихтовали в соответствии с атомным составом брутто-формулы карбосилицида титана Ti_3SiC_2 . Полученную шихту гомогенизировали в V-образном смесителе с шарами из стали ШХ15, используемыми в качестве активирующих тел. Процесс консолидации гомогенизированной шихты проводили методом искрового плазменного спекания с применением гибридного нагрева при температуре 1500°C. Данная температура выбрана на основании проведенных ранее исследований по изучению влияния технологических параметров спекания на состав и структуру материала [23, 24].

Из спеченных заготовок методом электроэрозионной резки изготавливали образцы в виде цилиндра диаметром 6,35 мм и высотой 20 мм.

Триботехнические испытания проводили на машине трения UMT-TriboLab по схеме трения «палец–диск» в соответствии с ASTM G99-05. В качестве контртела использовали диски из жаростойкой стали ЭП866 и твердого сплава ВК6. Для обеспечения заданной температуры испытания вращательный привод оснащен камерой нагрева. Испытания на трение проводили при температурах 20, 100, 200, 300 и 400°C, нагрузка на пару трения составляла от 1 до 5 Н с шагом в 1 Н, скорость скольжения – от 0,1 до 0,5 м/мин с шагом в 0,1 м/мин.

Исследование микроструктуры проводили на электронном растровом микроскопе Hitachi SU 8010, оснащенный энергодисперсионным детектором Oxford Instruments X-Max N.

Результаты и обсуждение

По результатам проведенных ранее исследований установлено, что фазовый состав материала представлен фазами карбосилицида титана Ti_3SiC_2 , карбида титана TiC и низшего силицида титана Ti_5Si_3 [24]. Микроструктура и рентгенограмма полученного материала представлены на рис. 2. Видно (рис. 2, а), что материал характеризуется слоистой структурой, разрушение материала протекает по плоскостям спайности.

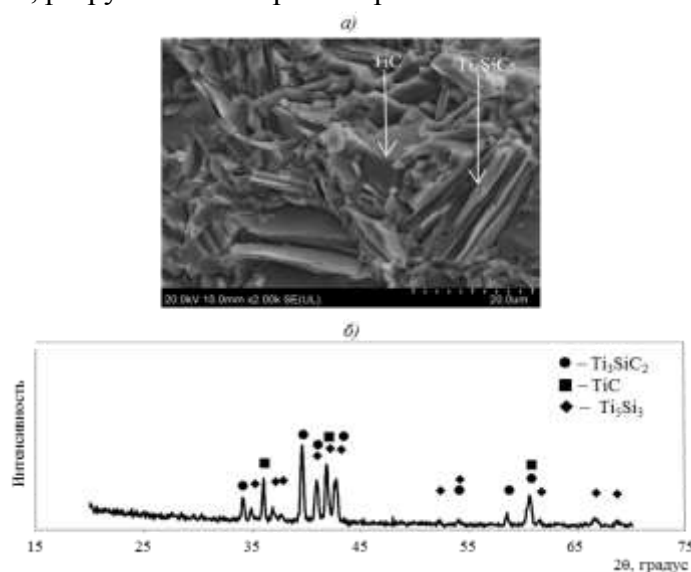


Рис. 2. Микроструктура (а) и рентгенограмма (б) полученного материала

С применением метода вдавливания алмазной пирамиды Виккерса исследован характер разрушения материала. На рис. 3 представлен снимок отпечатка алмазной пирамидки микротвердомера. При вдавливании алмазной пирамидки наблюдается сдвиг блока материала от ее грани. Можно предположить, что этот сдвиг протекает вдоль базисных плоскостей, что, в свою очередь, может свидетельствовать о менее прочных межзатомных связях в базисных параллельных слоях.

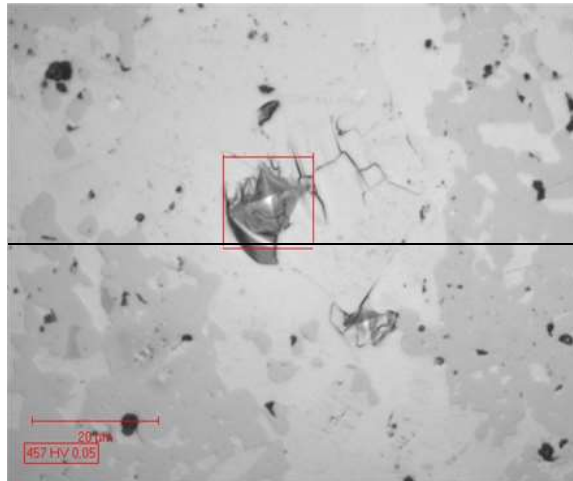


Рис. 3. Снимок отпечатка алмазной пирамидки микротвердомера

В данной работе проведены триботехнические испытания материала на основе карбосилицида титана при температурах от 20 до 400°C. Это обусловлено тем, что увеличение температуры может способствовать активации молекулярных связей и ослаблению межзатомного взаимодействия между слоями плоскостей спайности кристалла Ti_3SiC_2 , т. е. облегчению межслойного сдвига и, как следствие, снижению значений силы и коэффициента трения.

При проведении испытаний в паре трения со сталью ЭП866 установлены зависимости коэффициента трения от скорости скольжения и приложенной нагрузки (рис. 4). Установлено, что при температурах испытаний 20 и 100°C с увеличением скорости скольжения коэффициент трения возрастает, при других температурах коэффициент трения в зависимости от скорости скольжения изменяется незначительно.

При увеличении температуры испытания с 20 до 100°C и при сопоставимых параметрах нагрузки и скорости скольжения наблюдается снижение значения коэффициента трения на 0,05 (рис. 4). Однако при дальнейшем увеличении температуры испытания до 200°C происходит существенное увеличение значений коэффициента трения – в среднем на 0,2. Этот эффект связан с качественным изменением поверхностей трения, что может быть объяснено десорбцией адсорбированной влаги и газов с поверхности. В процессе трения также может происходить изменение состава оксидных пленок на поверхностях трения или их частичное или полное разрушение в результате механического воздействия и размягчения основы при повышении температуры.

С целью исключения фактора влияния природы материала контртела на результаты триботехнических испытаний проведены аналогичные исследования в паре трения с твердым сплавом ВК6 (рис. 5).

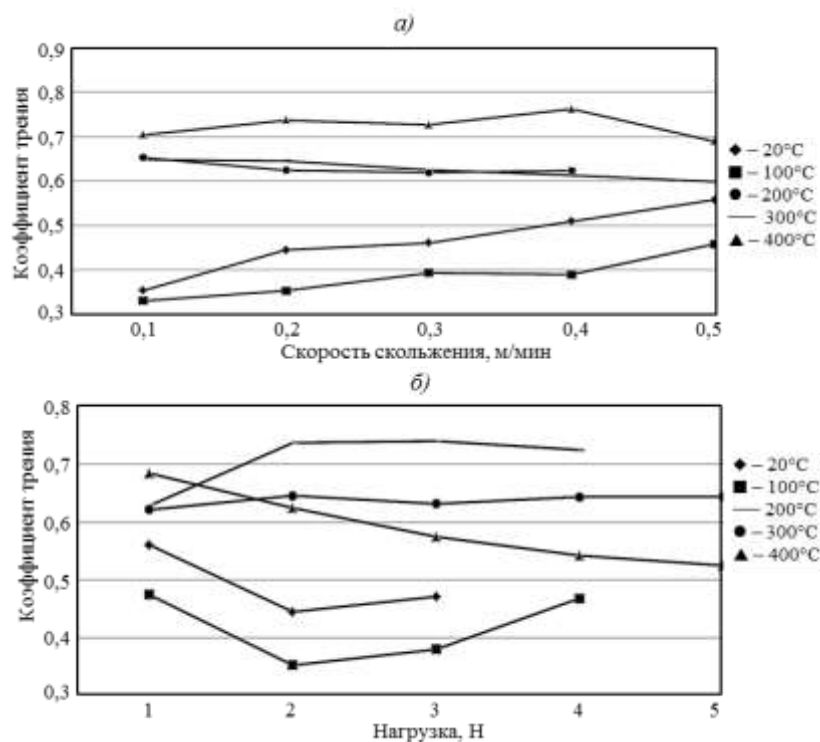


Рис. 4. Зависимость коэффициента трения полученного материала в паре трения со сталью ЭП866 от скорости скольжения (а) и приложенной нагрузки (б)

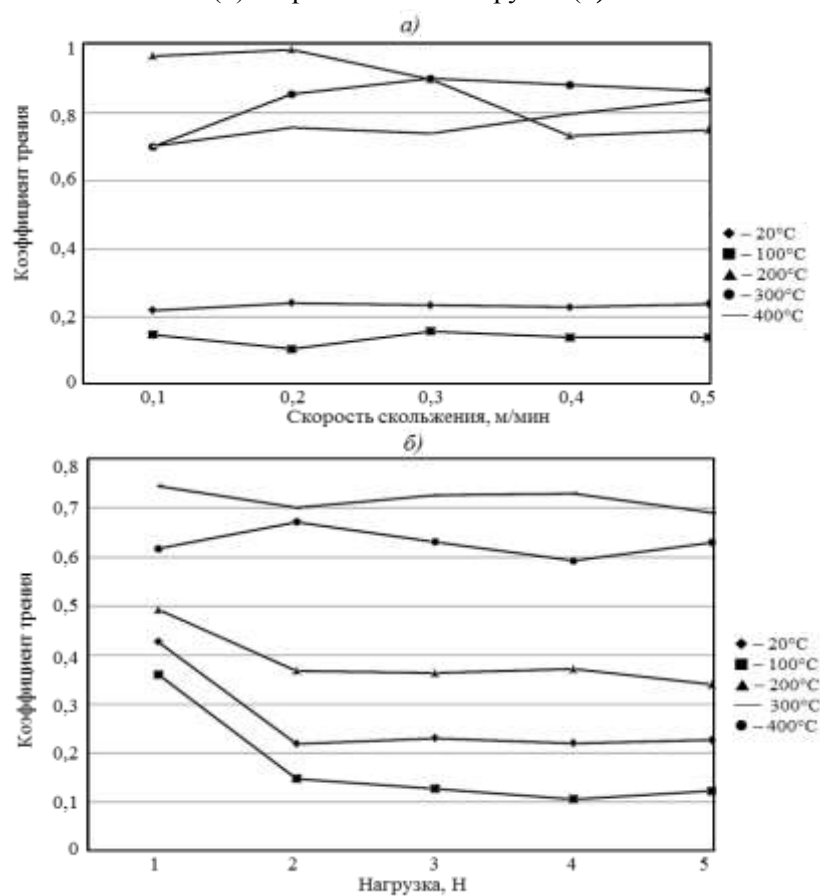


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения полученного материала в паре трения с твердым сплавом ВК-6 от скорости скольжения (а) и приложенной нагрузки (б)

Показано, что при смене материала контртела характер температурной зависимости коэффициента трения для полученного в работе материала не изменяется. С увеличением температуры испытаний с 20 до 100°C коэффициент трения снижается (рис. 5). Дальнейшее повышение температуры испытаний до 200°C приводит к резкому росту значений коэффициента трения на 0,2. С последующим повышением температуры испытаний до 300 и 400°C наблюдается снижение значений коэффициента трения. В среднем снижение значений коэффициента трения оценивается как 0,05 на 100°C, что можно объяснить снижением энергии связи между атомами в плоскостях спайности при повышении температуры.

Аналогичная зависимость триботехнических свойств от температуры испытаний характерна для графита – при увеличении температуры испытаний до 80°C коэффициент трения резко возрастает, что связано с десорбцией кислорода и влаги и приводит к катастрофическому износу [25].

Заключения

Таким образом, в данной работе показана возможность получения с применением метода искрового плазменного спекания материала на основе слоистого карбосилицида титана со значениями триботехнических свойств на уровне таких материалов, как графит и нитрид бора. Однако необходимо проведение дополнительных исследований по изучению поведения полученного материала в паре трения с керамикой и металлокерамикой.

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. Кузнецов Б.Ю., Сорокин О.Ю., Ваганова М.Л., Осин И.В. Синтез модельных высокотемпературных керамических матриц методом искрового плазменного спекания и изучение их свойств для получения композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №4 (53). С. 37–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-37-44.
4. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение. Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та. 2018. Вып. 3. 44 с.
5. Фарафонов Д.П., Мигунов В.П., Алешина Р.Ш. Исследование триботехнических характеристик материалов, применяемых для упрочнения бандажных полок рабочих лопаток турбин ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S1 (43). С. 24–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-24-30.
6. Souchet A., Fontaine J., Belin M. et al. Tribological duality of Ti_3SiC_2 // *Tribology Letters*. 2005. Vol. 18. No. 3. P. 341–352.
7. Myhra S., Summers J.W.B., Kisi E.H. Ti_3SiC_2 a layered ceramics exhibiting ultra-low friction // *Materials Letters*. 1999. Vol. 39. P. 6–11.
8. El-Raghy T., Blau P., Barsoum M.W. Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 // *Wear*. 2000. Vol. 238 (2). P. 125–130.
9. Sun Z.M., Zhou Y.C., Li S. Tribological Behavior of Ti_3SiC_2 -based Material // *Journal of Materials Science & Technology*. 2002. Vol. 18. No. 2. P. 142–145.
10. Zang Y., Ding G.P., Zhou Y.C., Cai B.C. Ti_3SiC_2 – a self-lubricating ceramic // *Materials Letters*. 2002. Vol. 55. P. 285–289.
11. Barsoum M.W., El-Raghy T. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 // *Journal of the American Chemical Society*. 1996. Vol. 79. P. 1953–1956.

12. Yuanyuan Zhu, Aiguo Zhou, Yiqiu Ji et al. Tribological properties of Ti_3SiC_2 coupled with different counter faces // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. P. 6950–6955.
13. Huang Z., Zhai H., Guan M. et al. Oxide-film-dependent tribological behaviors of Ti_3SiC_2 // *Wear*. 2007. Vol. 262. P. 1079–1085.
14. Sarkar D., Basu B., Cho S.J. et al. Tribological properties of Ti_3SiC_2 // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. Vol. 88 (11). P. 3245–3248.
15. Chandraghosh N. Synthesis and Tribological Characterization of In-Situ Spark Plasma Sintered Ti_3SiC_2 and Ti_3SiC_2 – TiC Composites: thesis, Oklahoma State University, 2009. P. 105.
16. Barsoum M.W. The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // *Progress of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 28 (1–4). P. 201–205.
17. Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current Status in Layered Ternary Carbide Ti_3SiC_2 , a Review // *Journal of Materials Science & Technology*. 2009. Vol. 25. No. 1. P. 1–38.
18. Найдич Ю.В., Колиснеченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова думка, 1967. 89 с.
19. Kisi E.H., Crossley J.A.A., Myhra S., Barsoum M.W. Structure and crystal chemistry of Ti_3SiC_2 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1998. Vol. 59. P. 1437–1443.
20. Горбунов Д.А. Адгезионное взаимодействие на контакте при трении графита: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИИГрафит, 1981. 210 с.
21. Клиnger Л.Л., Горбунов Д.А. Моделирование случайных блужданий по границам зерен // *Физико-химическая механика материалов*. 1986. Т. 61. №6. С. 1084–1088.
22. Barsoum M.W. MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. 437 p.
23. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S6. С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
24. Гращенков Д.В., Севостьянов Н.В., Ефимочкин И.Ю., Бурковская Н.П. Синтез карбосилицида титана Ti_3SiC_2 методом искрового плазменного спекания // *Конструкции из композиционных материалов*. 2016. №4. С. 23–26.
25. Трение, изнашивание и смазка: справочник в 2-х кн. / под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. М.: Машиностроение, 1978. Кн. 1. 400 с.

УДК 66.017

В.А. Кузнецова¹, А.А. Козлова¹, В.Г. Железняк¹, Г.Г. Шаповалов¹

ВЛИЯНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-46-55

Исследована возможность применения низкомолекулярных эластомеров для модификации металлополимерных композиций, которые используются в качестве шпатлевочных. Исследовано влияние содержания эластомерных модификаторов в металлополимерной композиции на механические и технологические свойства, адгезионную прочность, а также твердость модифицированных металлополимерных композиций. Показано, что применение низкомолекулярных каучуков ПДИ-ЗАК и ППГ-ЗА в качестве модификаторов металлополимерных композиций способствует повышению их эластичности.

Ключевые слова: металлополимерные композиции, шпатлевочные материалы, эпоксидные смолы, низкомолекулярные каучуки, сферический алюминиевый порошок.

V.A. Kuznetsova¹, A.A. Kozlova¹, V.G. Zheleznyak¹, G.G. Shapovalov¹

INFLUENCE OF ELASTOMERIC MODIFIERS ON PROPERTIES OF METALPOLYMERIC COMPOSITIONS

In work possibility of application of low molecular elastomer for updating of metal-polymeric compositions which are used as the putty is investigated. Influence of the maintenance of elastomeric modifiers in metal-polymeric composition on mechanical, technological properties, adhesive durability, and also hardness of the modified metal-polymeric compositions is investigated. It is shown that application of low molecular rubbers PDI-3AK and PPG-3A as modifiers of metal-polymeric compositions promotes increase of their elasticity.

Keywords: metal-polymer composition, filling materials, epoxies, low molecular rubbers, spherical aluminium powder.

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

Разработка современной авиационной техники диктует необходимость создания и применения новых отечественных материалов, обеспечивающих работоспособность изделий из алюминиевых сплавов в сложных условиях эксплуатации [1–4].

Одним из наиболее важных требований, предъявляемых к современным покрытиям, является их способность сохранять эксплуатационные свойства на весь период эксплуатации изделия [5–7].

Для летательного аппарата в большей степени, чем для наземных видов транспорта важны аэродинамические характеристики, которые включают обширный спектр показателей, определяемых в основном конструкцией самолета. Для достижения оптимальных значений таких важнейших параметров необходимо также учитывать непосредственно характеристики самой поверхности и ее вклад в обтекание воздушными

потоками. В конструкции летательного аппарата имеются элементы, нарушающие равномерность поверхности, такие как зазоры между торцами обшивок и панелей, крепежные и нахлесточные соединения обшивок.

Следует отметить, что наличие щелей и зазоров на внешней поверхности резко снижает антикоррозионную защиту изделия, так как в указанных зонах могут скапливаться влага, коррозионно-активные среды, а также различные загрязнения, вызывающие коррозию металла.

Для обеспечения оптимальных аэродинамических характеристик, а также нейтрализации неровностей поверхности используют шпатлевочные материалы [8, 9].

Одними из наиболее востребованных типов подобных материалов являются металлополимерные композиции. В таких композициях в матрице полимера равномерно распределен порошок металла, а именно – алюминиевый сферический порошок [10–13]. Такие материалы обладают достаточными прочностными характеристиками, технологичны, однако в процессе эксплуатации в результате аэродинамического нагрева происходит старение полимерной эпоксидно-полиамидной матрицы, снижение эластичности и увеличение жесткости отвержденного шпатлевочного слоя. При воздействии знакопеременных динамических нагрузок, которым подвергается воздушное судно при полете, в шпатлевочном слое возникают напряжения, приводящие к разрушению и отслаиванию шпатлевочного слоя. Известно, что в процессе формирования лакокрасочного покрытия (ЛКП), при отверждении (формирование химических связей) возникают внутренние (усадочные) напряжения, которые зависят от природы полимерной матрицы, наполнителя и его содержания в полимере [12, 14]. При эксплуатации полимерных покрытий, в процессе атмосферного и термического старения величина внутренних напряжений возрастает.

Для улучшения эксплуатационных свойств шпатлевочных материалов применяют различные модификаторы, улучшающие технологические, адгезионные, физико-механические свойства, водостойкость и другие характеристики [14–16]. В качестве модификаторов эпоксидных олигомеров часто используют низкомолекулярные жидкие каучуки, различные пластификаторы и другие соединения, позволяющие повысить те или иные свойства полимерного покрытия [17].

Для снижения внутренних (усадочных) напряжений, возникающих в металлополимерной композиции, а также повышения эластичности и устойчивости отвержденного шпатлевочного слоя в условиях воздействия динамических нагрузок, целесообразно использовать в качестве модификаторов низкомолекулярные каучуки, способствующие повышению физико-механических свойств и снижению внутренних напряжений [18, 19].

В данной работе авторы исследовали влияние модификатора (низкомолекулярного каучука) на важнейшие свойства металлополимерной композиции, такие как прочность, адгезия к поверхности, способность заполнять пустоты и возможность нанесения шпателем, а также оценивали влияние добавки на скорость отверждения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия», комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны металлополимерные композиции на основе эпоксидного дианового олигомера с молекулярной массой $\sim(900-1100)$, в качестве эластомерных модификаторов использованы полиуретанэпоксиды, содержащие гибкую олигомерную часть, уретановые и концевые эпоксидные группы:

- олигомер углеводородной структуры ПДИ-3АК;
- эпоксидно-уретановый каучук ППГ-3А.

Указанные каучуки содержат в своей структуре эпоксидные группы.

Следует отметить, что жидкие каучуки вводили в металлополимерные композиции в количестве от 20 до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного олигомера, содержащегося в металлополимерной композиции.

Исследованы механические характеристики: прочность при разрыве (σ_p) и разрывное удлинение (ϵ_p) свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций в исходном состоянии и после термостарения при температуре 80°C в течение 300 ч при скорости нагружения образца 5 мм/мин. Механические свойства свободных пленок определяли на разрывной машине в соответствии с ГОСТ 18299–72 [20].

Определены технологические свойства шпатлевочных материалов на основе модифицированных металлополимерных композиций: способность наноситься шпателем, а также заполнять углубления; обрабатываемость поверхности отвержденного слоя. Адгезию покрытия на основе металлополимерной композиции определяли в соответствии с ГОСТ 15140–78 методом параллельных надрезов в исходном состоянии и после увлажнения в течение 10 сут на образцах из сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр, загрунтованных эпоксидно-каучуковой грунтовкой ЭП-0214. Определена адгезионная прочность при отрыве ($\sigma_{адг}$) шпатлевочных материалов, полученных на основе металлополимерных композиций, модифицированных каучуком ППГ-3А, и нанесенных на образцы с грунтовочным покрытием ЭП-0214 в соответствии с ГОСТ 27890–88.

Исследовано влияние содержания низкомолекулярных каучуков ПДИ-3АК и ППГ-3А в металлополимерной композиции на твердость сформированного шпатлевочного слоя.

С целью определения оптимального режима отверждения определена зависимость твердости шпатлевочного слоя от продолжительности его отверждения в естественных условиях в соответствии с ГОСТ 5233–89.

Результаты и обсуждение

Для проведения исследования изготовлены экспериментальные образцы эпоксидно-каучуковых композиций и металлополимерные композиции на основе этих полимерных композиций. Проведена оценка технологических свойств шпатлевок на основе изготовленных металлополимерных композиций. Установлено, что металлополимерные композиции, содержащие низкомолекулярные каучуки ПДИ-3АК и ППГ-3А, по технологическим свойствам аналогичны.

Наиболее технологичными являются металлополимерные композиции, содержащие низкомолекулярные каучуки в количестве от 50 до 70% (по массе), которые хорошо наносятся на поверхность, заполняя углубления, а также достаточно легко обрабатываются после отверждения [21]. При этом с увеличением содержания каучука в металлополимерной композиции улучшается обрабатываемость поверхности после отверждения. Металлополимерные композиции с высоким содержанием каучука (>100% (по массе)) существенно хуже наносятся на поверхность и хуже обрабатываются после отверждения [22].

Исследовано влияние низкомолекулярных каучуков (углеводородной структуры ПДИ-3АК и эпоксидно-уретанового каучука ППГ-3А) на механические свойства свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций.

В табл. 1 приведены соотношения эпоксидно-каучуковых композиций, а результаты определения механических свойств свободных пленок – на рис. 1.

Таблица 1

 Результаты определения механических характеристик свободных пленок
эпоксидно-каучуковых композиций

Модификатор	Содержание, % (по массе)	Толщина, мкм	Значения свойств			
			в исходном состоянии		после термостарения при 80°С в течение 300 ч	
			σ _p , МПа	ε _p , %	σ _p , МПа	ε _p , %
Без модификатора		250–280	4,1	2,5	–	–
ПДИ-ЗАК	20	220–260	4,9	8,0	4,0	5,0
	50	250–300	3,4	9,8	2,1	7,2
	100	220–250	2,3	14,5	1,3	8,6
	200	240–280	0,8	57,0	0,86	28,0
ППГ-3А	20	220–280	5,5	3,75	5,3	5,1
	50	240–280	3,4	7,0	4,1	5,5
	100	200–250	2,3	10,6	3,2	6,0
	200	220–260	1,1	36,5	1,2	26,5

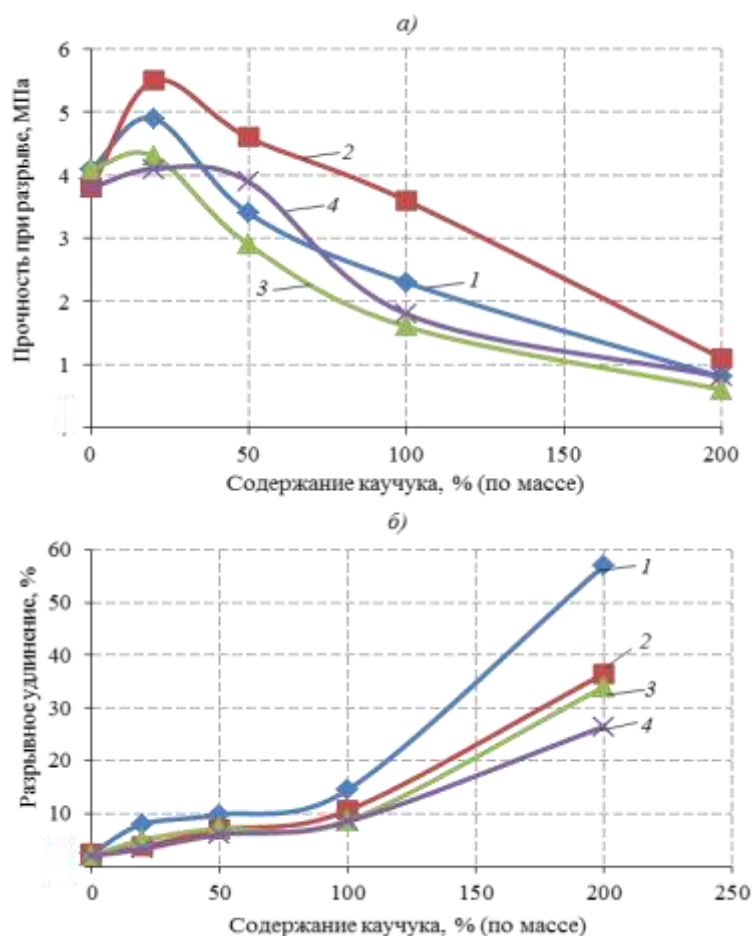


Рис. 1. Зависимости прочности при разрыве (а) и разрывного удлинения (б) эпоксидно-каучуковых полимерных композиций от содержания каучука марок ПДИ-3АК (1, 3) и ППГ-3А (2, 4) в исходном состоянии (1, 2) и после термостарения при температуре 80°C в течение 300 ч (3, 4)

Из результатов, приведенных на рис. 1, а, следует, что прочность при разрыве (σ_p) исследуемых полимерных композиций нелинейно зависит от содержания каучука в полимерной композиции. При содержании каучуков 20% (по массе) на кривой зависимости прочности при разрыве наблюдается максимум как для композиций, содержащих каучук ПДИ-3АК, так и для композиций, содержащих каучук ППГ-3А. При дальнейшем

увеличении содержания каучуков (>20% (по массе)) наблюдается монотонное снижение прочности при разрыве. При 20%-ном содержании каучуков в полимерной композиции прочность при разрыве составляет 5,5 МПа (для ППГ-3А) и 4,9 МПа (для ПДИ-3АК). После старения при температуре 80°C в течение 300 ч металлополимерных композиций, модифицированных каучуками ПДИ-3АК и ППГ-3А, ход кривой зависимости прочности при разрыве от содержания каучука сохраняется, однако абсолютные значения разрывной прочности (σ_p) после термостарения снижаются.

Результаты определения разрывных удлинений эпоксидно-каучуковых полимерных композиций представлены на рис. 1, б. Из полученных результатов следует, что введение модификаторов (низкомолекулярных каучуков) в эпоксидно-полиамидные полимерные композиции приводит к нелинейному возрастанию разрывного удлинения. Следует отметить, что при содержании каучуков в полимерной композиции до 100% (по массе) происходит незначительное увеличение разрывного удлинения свободных пленок как в исходном состоянии, так и после термостарения при температуре 80°C в течение 300 ч. При дальнейшем повышении содержания каучуков в полимерной композиции со 100 до 200% (по массе) наблюдается резкое возрастание значений разрывного удлинения. Такое изменение механических свойств может быть связано со структурными особенностями образования двухфазных гетерогенных эпоксидно-каучуковых систем, в которых обнаружены ламеллярные образования, распределенные в аморфной полимерной матрице [23–25]. Резкое возрастание значений разрывного удлинения, возникающее в композициях с высоким содержанием каучука, может быть связано с увеличением влияния вязкоупругих свойств каучука на эластичность полимерной композиции, которая характеризуется разрывным удлинением.

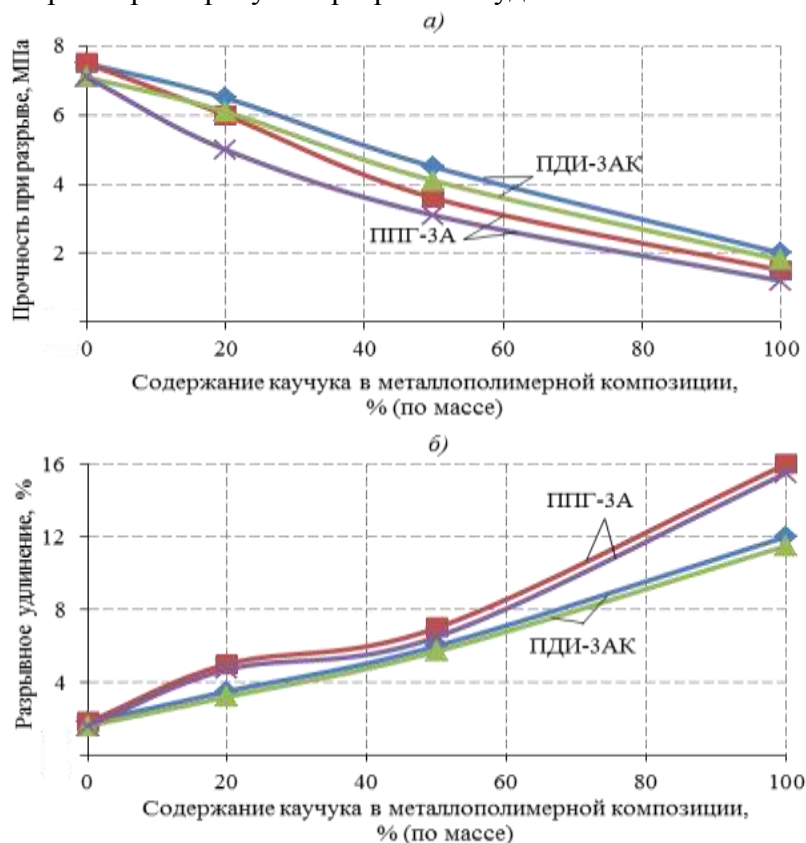


Рис. 2. Зависимости прочности при разрыве (а) и разрывного удлинения (б) модифицированных металлополимерных композиций от содержания каучука в исходном состоянии (♦, ■) и после термостарения при температуре 80°C в течение 300 ч (▲, ×)

На рис. 2 приведены результаты определения механических свойств (σ_p и ϵ_p) свободных пленок модифицированных металлополимерных композиций. Из полученных результатов следует, что с увеличением содержания низкомолекулярных каучуков ПДИ-ЗАК и ПДИ-ЗА прочность при разрыве (σ_p) монотонно снижается, а разрывное удлинение (ϵ_p) монотонно возрастает. Следует отметить, что ход кривых зависимости механических свойств модифицированных металлополимерных композиций (рис. 2) аналогичен ходу кривых (рис. 1), полученных при определении механических свойств свободных пленок эпоксидно-каучуковых композиций при содержании каучуков от 0 до 100% (по массе). Из полученных результатов также видно, что на механические свойства металлополимерных композиций, модифицированных каучуками, мелкодисперсный алюминиевый порошок оказывает упрочняющее действие.

Исследовано влияние содержания низкомолекулярных каучуков в металлополимерной композиции на твердость шпатлевочного слоя (рис. 3). С увеличением содержания каучука в металлополимерной композиции твердость шпатлевочного слоя монотонно снижается, причем ход кривой изменения твердости для металлополимерных композиций, модифицированных каучуком ПДИ-ЗАК, идентичен ходу кривой изменения твердости аналогичных композиций, модифицированных каучуком ППГ-ЗА. Однако абсолютные значения показателя твердости для композиций, модифицированных каучуком ППГ-ЗА, выше, чем у металлополимерных композиций, модифицированных каучуком ПДИ-ЗАК.

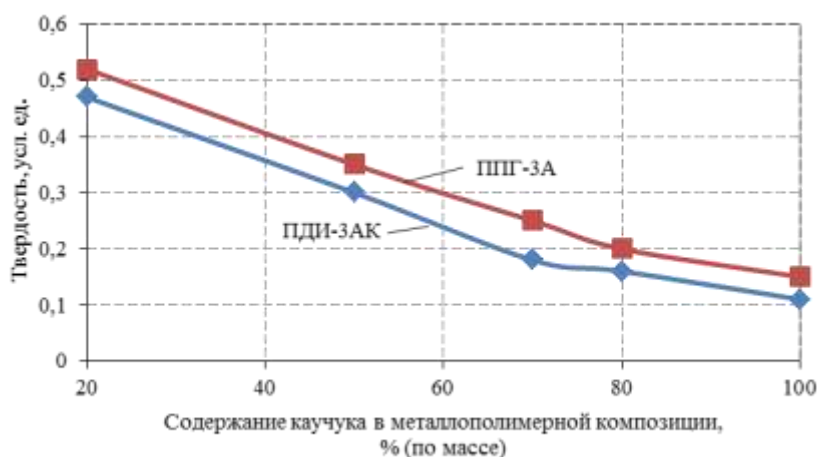


Рис. 3. Влияние содержания низкомолекулярного каучука в металлополимерной композиции на твердость

Исследовано влияние продолжительности отверждения металлополимерных композиций, модифицированных низкомолекулярными каучуками ПДИ-ЗАК и ППГ-ЗА, на их твердость. На рис. 4 приведены результаты определения твердости для металлополимерных композиций, содержащих эластомерные модификаторы ПДИ-ЗАК и ППГ-ЗА в количестве 20; 50 и 70%. Из полученных результатов следует, что максимальное значение твердости для всех исследуемых металлополимерных композиций достигается через 4 сут отверждения в естественных условиях. Металлополимерные композиции, модифицированные низкомолекулярным каучуком ППГ-ЗА, обладают более высокой твердостью по сравнению с аналогичными композициями, модифицированными низкомолекулярным каучуком ПДИ-ЗАК. Так, для композиций, содержащих каучук ППГ-ЗА в количестве:

- 20% (по массе) – твердость шпатлевочного слоя на 10%;
- 50% (по массе) – твердость шпатлевочного слоя на 17%;
- 70% (по массе) – твердость шпатлевочного слоя на 28% выше, чем у аналогичной композиции, модифицированной каучуком ПДИ-3АК.

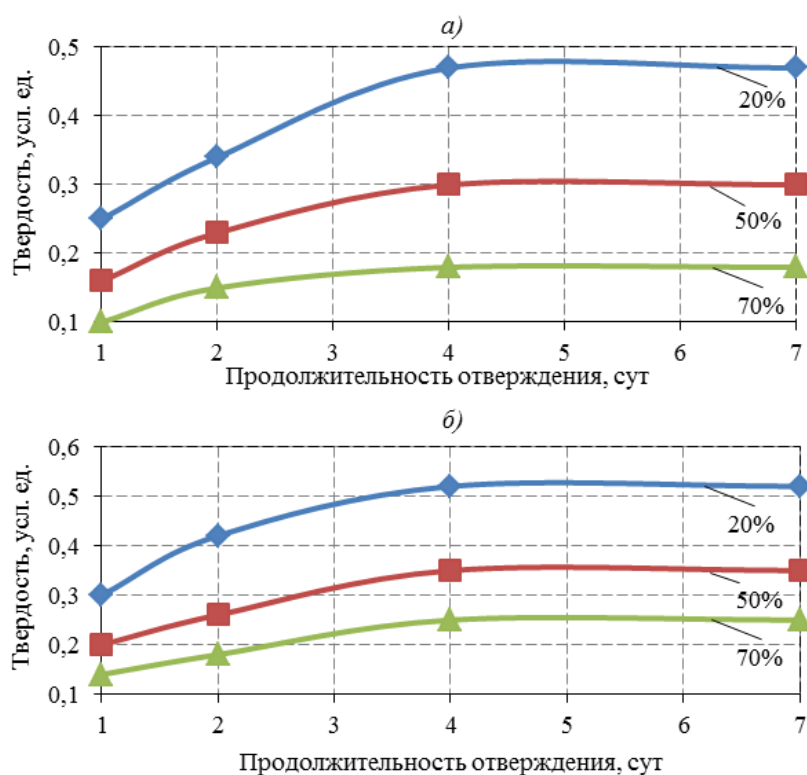


Рис. 4. Зависимости твердости шпатлевочного слоя, модифицированного эластомерами ПДИ-3АК (а) и ППГ-3А (б), от продолжительности отверждения

Исследована адгезионная прочность при отрыве шпатлевочных материалов, полученных на основе металлополимерных композиций, модифицированных каучуком ППГ-3А, нанесенных на образцы с грунтовочным покрытием ЭП-0214 (рис. 5).

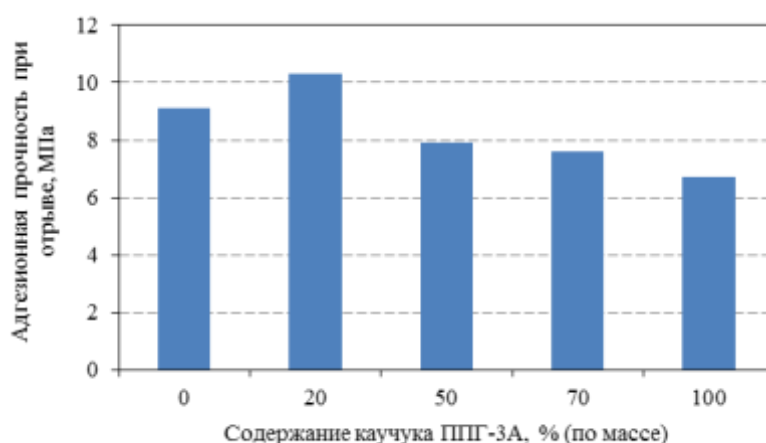


Рис. 5. Адгезионная прочность при отрыве металлополимерных композиций, модифицированных каучуком ППГ-3А

Из полученных результатов следует, что адгезионная прочность при отрыве шпатлевочных слоев зависит от содержания каучука в металлополимерной композиции. Максимальное значение адгезионной прочности при отрыве шпатлевочного слоя на основе модифицированных металлополимерных композиций (10,2 МПа) достигается при содержании вышеуказанного каучука в количестве 20% (по массе). При содержании каучука >50% (по массе) наблюдается незначительное снижение адгезионной прочности при отрыве, при этом происходит разрушение по шпатлевочному слою, адгезионного отслаивания не наблюдается. Таким образом, снижение адгезионной прочности при отрыве может быть связано со снижением механической прочности металлополимерных композиций при введении в них каучука. Следует отметить, что адгезионная прочность при отрыве шпатлевочных покрытий, содержащих каучук ППГ-3А в количестве от 20 до 70% (по массе), сохраняется на достаточно высоком уровне.

Исследованы физико-механические свойства отвержденных металлополимерных композиций на окрашенных грунтовкой ЭП-0214 металлических подложках из сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Адгезионные и физико-механические свойства отвержденных модифицированных металлополимерных композиций в исходном состоянии и после термостарения при температуре 80°C в течение 300 ч

Содержание модификатора в металлополимерной композиции, % (по массе)	Толщина, мкм	Значения свойств			
		в исходном состоянии		после термостарения	
		прочность при ударе, Дж	прочность при растяжении (эластичность), мм	прочность при ударе, Дж	прочность при растяжении (эластичность), мм
0	500–520	2,0	1,2	2,0	1,1
20	500–550	4,0	2,4	4,0	2,0
50	520–560	5,0	3,6	4,0	2,4
70	500–540	5,0	4,8	5,0	3,5

Из полученных результатов видно, что термостарение отвержденных модифицированных металлополимерных композиций при температуре 80°C в течение 300 ч приводит к незначительному снижению прочности при растяжении (эластичности), при этом прочность при ударе отвержденных металлополимерных композиций сохраняется на исходном уровне.

Заключения

Проведенные исследования показали, что применение низкомолекулярных каучуков ПДИ-3АК и ППГ-3А в качестве модификаторов металлополимерных композиций способствует повышению их эластичности. Так, при введении низкомолекулярных каучуков ПДИ-3АК и ППГ-3А в количестве 50% (по массе) эластичность, определяемая разрывным удлинением, увеличивается в 1,9 и 2,2 раза соответственно.

Как следует из приведенных результатов, изменение соотношения в полимерной матрице эпоксидного олигомера и низкомолекулярных каучуков, используемых в качестве эластомерных модификаторов металлополимерных композиций, позволяет получить широкий ассортимент эластичных шпатлевочных материалов с относительно высокими показателями прочностных и деформационных характеристик, а также

относительной твердости, которые можно варьировать для достижения оптимальных механических и технологических свойств шпатлевочных материалов. Наиболее высокие механические свойства модифицированных каучуками металлополимерных композиций достигаются при использовании в качестве модификатора эпоксидно-уретанового каучука ППГ-3А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. 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.
3. Каблов Е.Н. Без новых материалов – нет будущего // Металлург. 2013. №12. С. 4–8.
4. 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.
5. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 96–102.
6. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
7. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных лакокрасочных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №5. С. 49–54.
8. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 17.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
9. Металлополимерная композиция: пат. 2574212C1 Рос. Федерация; заявл. 10.11.14; опубл. 12.01.16.
10. Металлополимерная композиция: пат. 2618031C1 Рос. Федерация; заявл. 02.06.16; опубл. 02.05.17.
11. Кузнецова В.А., Деев И.А., Кузнецов Г.В., Кондрашов Э.К. Влияние наполнителя на усталостную прочность и микроструктуру свободных полимерных пленок при циклическом растяжении // Заводская лаборатория. 2014. Т. 80. №5. С. 35–39.
12. Соснина С.А., Кулешова И.Д. Регулирование взаимодействия компонентов в наполненных лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение 2011. №1. С. 60–62.
13. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. Пер. с яп. М.: Химия, 1987. 364 с.
14. Кузнецова В.А., Емельянов В.В., Марченко С.А., Силаева А.А. Применение металлополимерных композиций для заделки дефектов литья и выравнивания поверхности на деталях и изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №4 (76). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 18.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-67-75.
15. Яковлев А.Д., Яковлев С.А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: Химиздат, 2016. 272 с.
16. Петров Г.Н., Синайский А.Г., Дальгрэн И.В. Жидкие углеводородные каучуки и области их применения // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. №10. С. 24–27.

17. Юловская В.Д. Олигомеры. Каучук-олигомерные композиции, структура и свойства // учебное пособие / Федеральное агентство по образованию, Московская гос. акад. тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. М., 2008. 46 с.
18. Пыриков А.В., Лойко Д.П., Кочергин Ю.С. Модификация эпоксидных смол жидкими полисульфидными и карбоксилатными бутадиеновыми каучуками // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. №1. С. 28–33.
19. Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С. Совместимость и диффузия в системах эпоксидные олигомеры–жидкие карбоксилатные каучуки // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А. 2001. Т. 43. №12. С. 1–9.
20. Луценко А.Н., Славин А.В., Ерасов В.С., Хвацкий К.К. Прочностные испытания и исследования авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 527–546. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-527-546.
21. Владимирский В.Н., Офицерова М.Г., Новикова Т.А., Каримова С.А., Павловская Т.Г. Технология ремонта ЛКП на внешней поверхности изделий АТ // Авиационные материалы и технологии. 2003. №2. С. 86–89.
22. Семенова Л.В., Нефедов Н.И., Белова М.В., Лаптев А.Б. Системы лакокрасочных покрытий для вертолетной техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 56–61. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-56-61.
23. Каблов В.Ф. Системная технология каучук-олигомерных композиций // Олигомеры-2009 / Российская академия наук, Министерство образования и науки РФ. М., 2009. С. 162–191.
24. Давыдова В.Н., Лукасик В.А., Анцупов Ю.А., Петрухина Е.В. Связь технологии изготовления и свойств каучук-олигомерной композиции // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2004. №2. С. 114–116.
25. Калинина Н.К., Сакина А.И., Бабина К.С., Осипчик В.С. Каучук-олигомерные композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена // Пластические массы. 2016. №7–8. С. 45–47.

УДК 666.1.056

А.А. Мельников¹, П.А. Щур¹

ПРОЗРАЧНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ АНТИОТРАЖАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ITO, SiO₂, TiO₂

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66

Разработаны и изготовлены прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия с высокой равномерностью покрытия на крупногабаритных подложках (до 350×500 мм). Разработанные покрытия сочетают свойства электропроводящих и антиотражающих покрытий, при этом изготавливаются в составе одного «стэка». Для покрытий на силикатных стеклах достигаются следующие характеристики: коэффициент пропускания $T > 93\%$, коэффициент отражения $R < 1\%$, поверхностное сопротивление $R_{\text{пов}} < 20 \text{ Ом/кв}$. Показаны натурные эксперименты по электронагреву указанных покрытий.

Ключевые слова: оптические покрытия, антиотражающие покрытия, электропроводящие покрытия, просветляющие покрытия, электронагрев.

A.A. Melnikov¹, P.A. Shchur¹

TRANSPARENT CONDUCTIVE ANTIREFLECTIVE COATINGS BASED ON ITO, SiO₂, TiO₂

Transparent conductive coatings are widely used nowadays. In this work simultaneously conductive and antireflective coatings produced within one stack of optical coating are proposed. Production method allows to receive the coatings with high uniformity on large size substrates (up to 350×500 mm). Transmittance $T > 93\%$, reflectance $R < 1\%$ and surface resistance $R_{\text{пов}} < 20 \text{ Ом/кв}$ for silicate glasses with such coatings. Demonstration of electrical heating of the coatings is showed.

Keywords: optical coatings, antireflective coatings, conductive coatings, enlightening coatings, electrical heating.

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 многослойные материалы остекления со специальными оптическими покрытиями обеспечивают высокую прозрачность, удельную ударную прочность, защиту экипажа от воздействия избыточных потоков теплового солнечного излучения, защиту летательного аппарата от радиолокационных станций, а также электромагнитную совместимость авионики [1–4]. Для нанесения оптических покрытий на материалы остекления в последние десятилетия в основном применяют методы низкотемпературного магнетронного и электронно-лучевого распыления [4–7]. В состав специальных оптических покрытий, как правило, входят тонкие слои фторидов и оксидов металлов. Метод реактивного магнетронного распыления позволяет получать толстые (общей толщиной $> 1 \text{ мкм}$) высококачественные покрытия при высокой равномерности

свойств покрытий, высокой производительности и низкой энергоемкости процесса, что объясняет большой интерес исследователей в различных областях науки и техники к нему. Магнетронное распыление значительно влияет на развитие упрочняющих, просветляющих и защитных покрытий [8–18].

Покрытия из оксида индия, легированного оловом (ITO), зарекомендовали себя как прозрачные электропроводящие покрытия с хорошими электрофизическими свойствами и стойкостью к воздействию окружающей среды, которые в настоящее время широко распространены на рынке [18–21]. Однако показатель преломления покрытия ITO в видимом диапазоне больше показателя преломления повсеместно используемых оптических подложек при длине волны 550 нм:

Материал	Показатель преломления
ITO-покрытия	~2,1
Силикатное и органическое стекла, поликарбонат	~1,52
Полиэтилентерефталатная (ПЭТФ) пленка	~1,65

Поэтому светопропускание подложки с одним слоем ITO-покрытия ограничено ввиду существенного отражения света в видимом диапазоне. В частности, на силикатном стекле толщиной 1 мм при изготовлении ITO-покрытия с поверхностным сопротивлением $<15 \text{ Ом}/\square$ интегральный коэффициент отражения (R) составляет не менее 11% (на чистом силикатном стекле ~8%). Вследствие этого актуальным является использование антиотражающих/просветляющих покрытий в одном «стэке» с покрытием ITO.

В данной работе представлены результаты по разработке и изготовлению ITO-покрытий на различных подложках с однослойным SiO_2 (AR1) и трехслойным $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ (AR3) антиотражающими покрытиями. Показано, что на силикатных стеклах возможно изготовление «стэка» покрытий на основе ITO, SiO_2 , TiO_2 , обеспечивающих: поверхностное сопротивление – не более $20 \text{ Ом}/\square$, интегральный коэффициент отражения (R) – не более 1%, коэффициент пропускания – не менее 93% в видимом диапазоне длин волн электромагнитного излучения.

Материалы и методы

Прозрачные электропроводящие покрытия изготавливали на силикатных стеклах и полимерных материалах в вакуумной установке УНИП-900П с рабочей камерой объемом 900 литров, оснащенной тремя планарными магнетронами с мишенями размером $737 \times 74 \times 6$ мм и планарным высоковольтным источником ионов холловского типа [20, 21], схема которой приведена на рис. 1. Протяженность ионного пучка, создаваемого источником ионов в зоне обрабатываемой подложки, составляла 70 см. Блоки питания типа ИВЭ-145 использовали для электропитания магнетронов и источника ионов.

Вакуумная установка оснащается форвакуумным агрегатом (ABP-150) и высоковакуумным турбомолекулярным насосом (Alcatel PR 2300), которые позволяют достигать остаточного давления не более $0,001 \text{ Па}$. Рабочее давление в вакуумной камере поддерживалось на значении $0,35 \text{ Па}$. Образцы подложек крепили термостойким скотчем на барабан диаметром 60 см с вертикальной осью вращения.

На силикатных стеклах и поликарбонате также изготовлены антиотражающие покрытия на основе SiO_2 и TiO_2 . Покрытия изготавливали при начальном давлении не более $0,002 \text{ Па}$ методом реактивного магнетронного распыления при отработанных технологических режимах изготовления каждого слоя покрытий ITO, SiO_2 , TiO_2 .

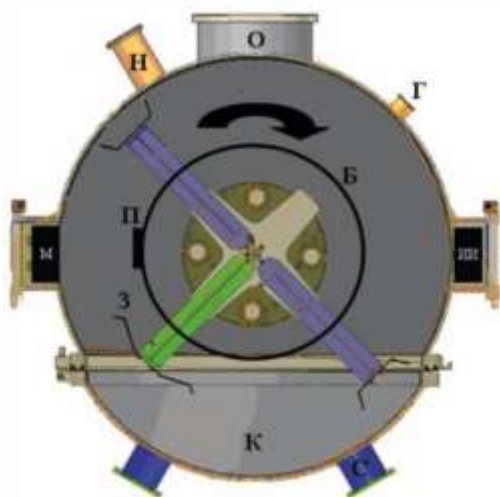


Рис. 1. Принципиальная схема установки УНИП-900П:

М – магнетрон; ИИ – источник ионов; З – заслонка; Б – вращающийся барабан; О – порт для откачки атмосферного воздуха; С – смотровое окно; Н – клапан напуска воздуха; К – крышка вакуумной камеры; Г – клапан подачи газа; П – подложка, закрепленная на барабане

Предварительную ионную обработку полимерного материала перед нанесением функционального покрытия проводили с целью увеличения адгезии поверхности источником ионов холловского типа при токе разряда до 0,5 А и разрядном напряжении до 2,5 кВ с использованием блока питания ИВЭ-343 в течение 5 мин. При достижении остаточного вакуума не более 0,002 Па в вакуумную камеру производили напуск рабочего газа аргона (Ar) до давления 0,35 Па, при котором происходило стабильное зажигание источника ионов [4].

Для распыления бездефектных, плотных и изолирующих материалов, таких как оксид титана и оксид кремния, применяли импульсные источники питания магнетронов с целью получения качественных покрытий. Использовали сплошные мишени из титана и кремния, состоящие из пяти секций, между которыми выдерживали зазор, равный 1 мм. Процесс распыления таких материалов имеет ограничения по скорости, а также сопровождается частыми дугowymi пробоями, влияющими на морфологию и поверхностную структуру мишени-катода. При использовании импульсных, особенно среднечастотных источников (10–200 кГц) процесс проводится практически при полном отсутствии пробоев, что сказывается на повторяемости процесса и равномерности покрытий. При этом скорость распыления таких диэлектриков, как оксиды титана и кремния, оказывается на уровне со скоростью распыления чистого материала [4]. В данной работе использована система с несбалансированным магнетроном, работающим вместе с импульсным источником питания с частотой 40 кГц.

Спектры пропускания и отражения в видимом диапазоне длин волн 380–780 нм для подложек с нанесенными покрытиями получали с помощью спектрофотометра Agilent Cary 5000. При расчете интегральных коэффициентов использовали нормировку на стандартный излучатель С и наблюдатель СIE 1964 Международной комиссии по освещению. Толщину покрытий оценивали по экстремумам спектров отражения спектрофотометрическим методом.

Для определения температур на поверхности подложек с противоположной поверхности с нанесенным электропроводящим покрытием использовали тепловизор с чувствительностью 7,5–14 мкм, разрешением матрицы 640×480 пикселей, частотой съемки 30 Гц. Поверхностное сопротивление ($R_{\text{пов}}$, Ом/□) оценивали мультиметром по

электрическому сопротивлению покрытия (R_i , Ом) между двумя медными шинами (электродами), нанесенными методом магнетронного распыления, с учетом отношения длины к ширине:

$$R_{\text{пов}} = R_i \frac{w}{L},$$

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

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены разработанные «стэки» электропроводящих антиотражающих покрытий и их характеристики на силикатном стекле. Наиболее простой является схема нанесения одного слоя ИТО-покрытия на подложку (рис. 2, а, з). При этом оптические и электрофизические свойства покрытия являются взаимосвязанными с возможностью смещения баланса в сторону увеличения интегрального коэффициента пропускания (T) или уменьшения значений $R_{\text{пов}}$ корректировкой толщины и параметров процесса изготовления покрытий. Например, на силикатных стеклах возможно изготовление ИТО-покрытий с $R_{\text{пов}} < 25$ Ом/□ и $T > 86\%$ и $R_{\text{пов}} < 13$ Ом/□ и $T > 83\%$. Интегральный коэффициент отражения (R) приводится для отражения от всех граней подложки.

Для увеличения значений T и снижения значений R поверх покрытия ИТО может быть нанесено однослойное SiO_2 (AR1) или трехслойное $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$ антиотражающее (AR3) покрытие (рис. 2, б, в), позволяющее увеличить значение T до 90% и снизить значение R до 5%, а интегральный коэффициент отражения от грани стекла с нанесенным покрытием – до 0,5%. В случае использования изделия в условиях воздушной среды с обеих сторон стекла, целесообразным будет двухстороннее нанесение покрытий, позволяющее еще в большей степени улучшить оптические характеристики (рис. 2, д, е).

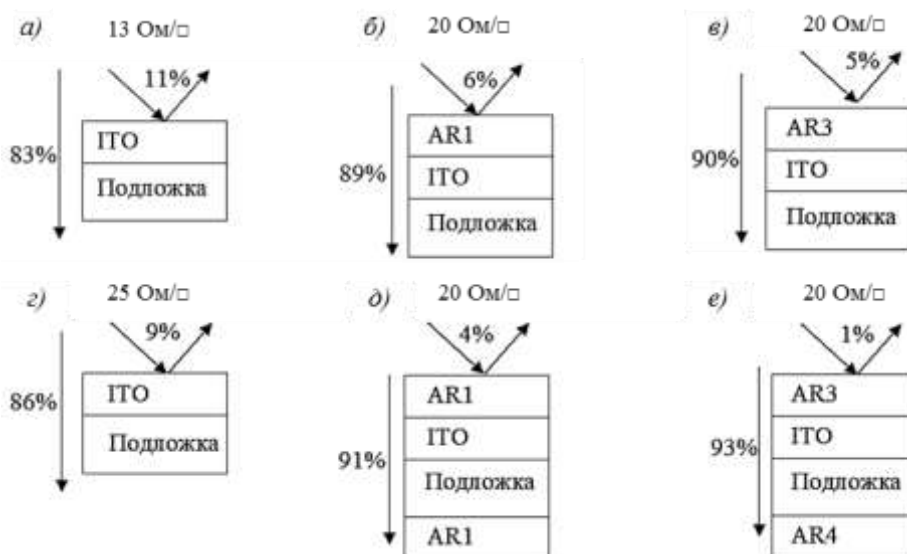


Рис. 2. Схемы возможного изготовления покрытий и их характеристики на силикатном стекле

В настоящее время разработаны составы покрытий и технология их изготовления на силикатных стеклах с $R_{\text{пов}} = 20$ Ом/□. При этом при нанесении покрытий на обе грани стекла $R < 1\%$, а $T > 93\%$. Для меньших величин поверхностного сопротивления значения оптических характеристик будут хуже. Ведутся также работы по изготовлению аналогичных «стэков» покрытий на полимерных материалах, в частности на ПЭТФ-пленке и поликарбонате. В настоящее время отработаны режимы нанесения

ITO-покрытия. Следует отметить, что ввиду особенностей процесса изготовления ITO-покрытий, при значении T , аналогичном значению для покрытия на силикатном стекле, $R_{\text{пов}}$ на полимерных материалах будет в 2–2,5 раза больше в связи с температурными ограничениями для полимерных материалов при их отжиге в вакууме.

Особенностью представленной технологии изготовления покрытий является легкая масштабируемость и большой объем загрузки подложек за один технологический цикл ввиду использования планарной схемы расположения магнетронов. Так, за одну загрузку может быть изготовлено до 0,9 м² ITO-покрытия, при этом процесс изготовления ограничивается по времени в основном откачкой вакуумной камеры и в настоящее время составляет 4–6 ч. В представленной работе удалось получить покрытия ITO на подложках с размерами до 500×350 мм с относительным отклонением по значениям оптической толщины, T и R – не более 5%. Предел габаритов одного изделия на имеющейся оснастке составляет 500×500 мм и может быть увеличен до 600×600 мм. Планируются также работы по изготовлению оптических покрытий реактивным магнетронным распылением с использованием имеющегося оборудования на подложках рулонного типа с высотой рулона 600 мм.

На рис. 3 представлены типичные спектральные характеристики пропускания и отражения ITO-покрытий различной толщины. Показана также спектральная чувствительность человеческого глаза с экстремумом на длине волны 555 нм. Интерференционная картина в спектрах пропускания и отражения зависит от дисперсии и толщины покрытия, толщина покрытий легко варьируется в процессе нанесения для попадания максимумов значений T в область наибольшей чувствительности человеческого глаза. Покрытия с представленными характеристиками могут быть получены на силикатном стекле с электропроводностью $>3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и низким коэффициентом поглощения.

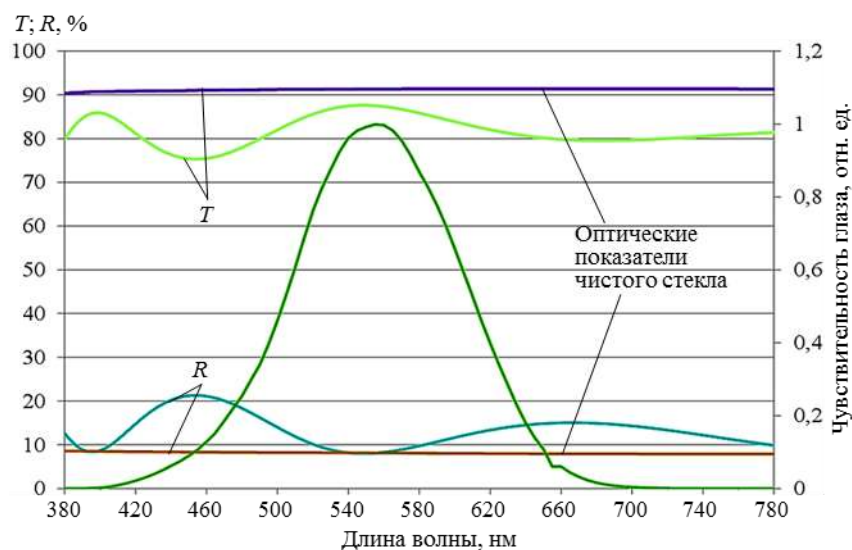


Рис. 3. Типичные спектры пропускания (T) и отражения (R) ITO-покрытий и чувствительность человеческого глаза в видимом диапазоне (—)

На рис. 4 представлены спектральные характеристики пропускания и отражения покрытий ITO с антиотражающим слоем AR3, нанесенным с одной стороны (рис. 2, в). Толщины слоев проводящего и антиотражающего покрытий рассчитаны так, чтобы образовывать «полку» максимумов значений T в наиболее чувствительном для человеческого глаза диапазоне 450–650 нм. Интегральные значения T и R составили >90 и $<5\%$ соответственно при $R_{\text{пов}}=20 \text{ Ом}/\square$.

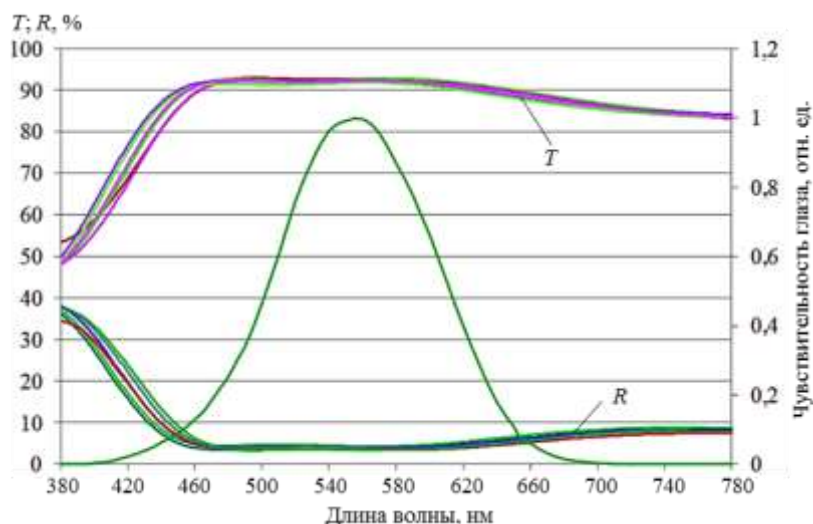


Рис. 4. Типичные спектры пропускания (T) и отражения (R) электропроводящих антиотражающих покрытий ITO+AR3 на силикатном стекле и чувствительность человеческого глаза в видимом диапазоне (—)

На рис. 5 представлен эффект схождения запотевания с силикатного стекла под действием резистивного нагрева электропроводящего антиотражающего покрытия. Стекло размером $210 \times 165 \times 1,5$ мм с нанесенным наполовину покрытием с поверхностным сопротивлением $20 \text{ Ом}/\square$ помещали в морозильную камеру, затем после образования наледи подключали к лабораторному источнику питания постоянного тока. Стекло с нанесенным покрытием прогревали до температуры 45°C за 1,5 мин при потребляемой мощности ~ 30 Вт, при этом наледь и запотевание устранились. В свою очередь, чистое стекло не избавилось от запотевания по истечении 9 мин.

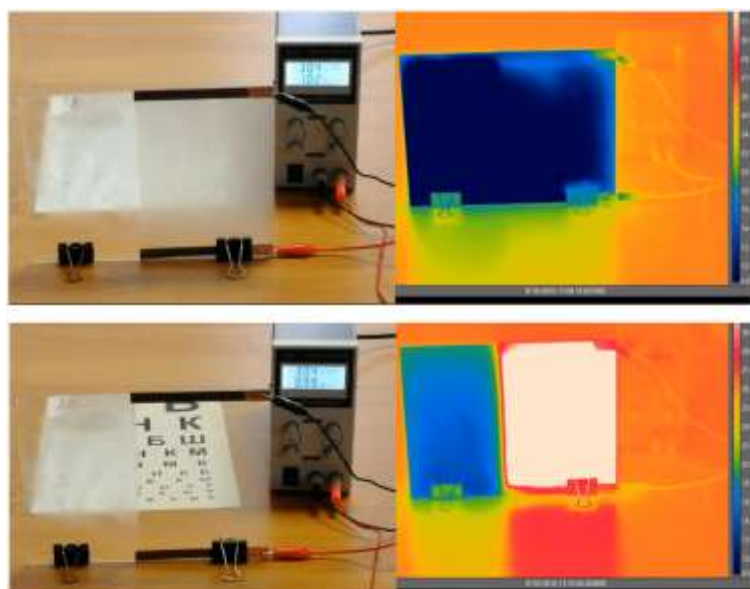


Рис. 5. Демонстрация устранения запотевания резистивным нагревом прозрачного электропроводящего покрытия на силикатном стекле

На рис. 6 представлен эффект электронагрева аналогичного силикатного стекла размером $345 \times 455 \times 6$ мм с покрытием, подключенным к электропитанию от трансформатора

с напряжением 110 В (переменный ток). На снимке тепловизора виден равномерный нагрев силикатного стекла с электрообогревным покрытием по всей площади образца.

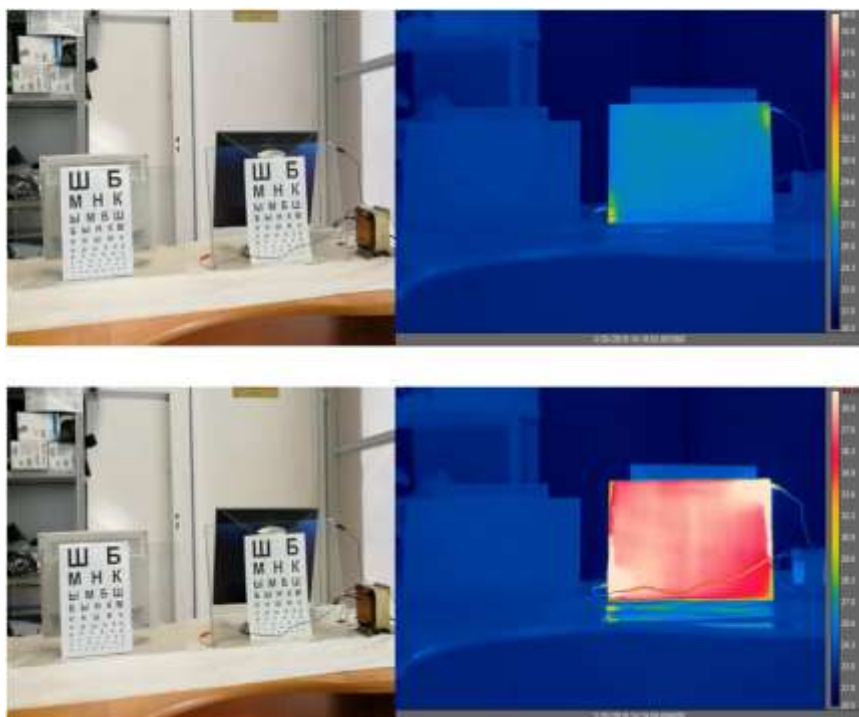


Рис. 6. Электронагрев силикатного стекла с прозрачным электропроводящим покрытием

На рис. 7 представлен эффект уменьшения интенсивности отражения с образца из стекла с нанесенным электропроводящим и антиотражающим покрытием ($R \approx 8\%$ – для чистого стекла и $R \approx 4\%$ – для стекла с покрытием) в видимом диапазоне длин волн 380–780 нм. Слева – стекло без покрытия, справа – стекло с электрообогревным покрытием ИТО.

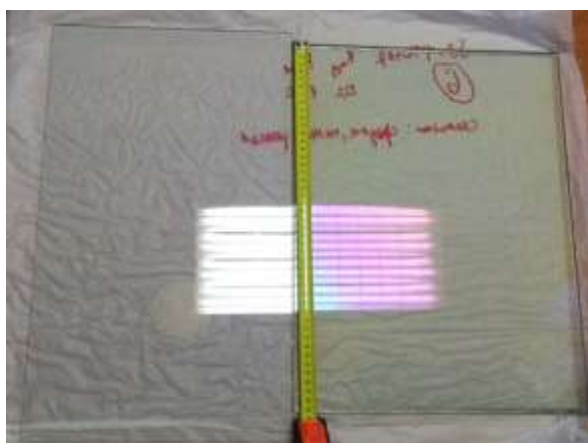


Рис. 7. Эффект снижения интенсивности отраженного света на образце из стекла с нанесенным электропроводящим антиотражающим покрытием

На рис. 8 представлен образец гибкой ПЭТФ-пленки толщиной 75 мкм размером $430 \times 300 \times 0,075$ мм с нанесенным ИТО-покрытием с поверхностным сопротивлением $\sim 18 \text{ Ом}/\square$ и $T \approx 78\%$ и контактами с двух сторон, к которым присоединены щупы мультиметра.



Рис. 8. Образец ПЭТФ-пленки с нанесенным ИТО-покрытием

На рис. 9 и 10 представлен эффект нагрева ПЭТФ-пленки размером $320 \times 610 \times 0,075$ и $430 \times 300 \times 0,075$ мм с ИТО-покрытием в плоском и в частично свернутом состоянии соответственно. Показано, что эффект нагрева осуществляется в обоих случаях схожим образом. В отличие от нагрева покрытий на силикатном стекле, на ПЭТФ-пленке нагрев осуществляется не так равномерно, а с центрами нагрева предположительно в местах дефектов пленки, при этом невооруженным глазом видимых механических дефектов не выявлено. Поэтому при изготовлении прозрачных электропроводящих покрытий на полимерных материалах следует уделять особое внимание чистоте технологического процесса и недеформирующей предварительной обработке.

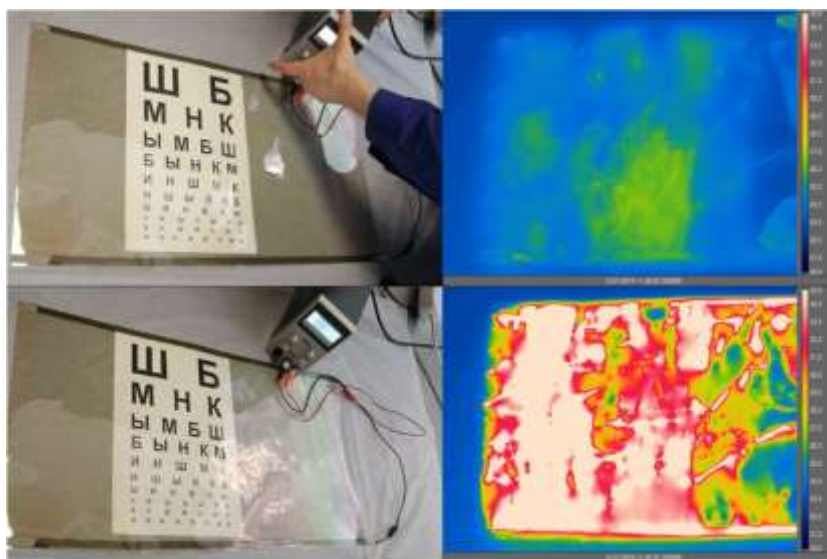


Рис. 9. Электронагрев ПЭТФ-пленки с ИТО-покрытием в плоском состоянии

На рис. 11 представлены временные зависимости температуры поверхности, противоположной поверхности с нанесенным ИТО-покрытием, силикатного стекла и ПЭТФ-пленки. Показано, что за счет управления электрической мощностью, потребляемой электропроводящим покрытием, можно управлять скоростью нагрева подложки. Для тонких ПЭТФ-пленок (при отсутствии подложки) для нагрева на $15\text{--}30^\circ\text{C}$ достаточно $200\text{--}400$ Вт/м² удельной мощности. Для силикатных стекол аналогичная удельная мощность существенно выше ввиду большей теплоемкости и зависит от толщины стекла.

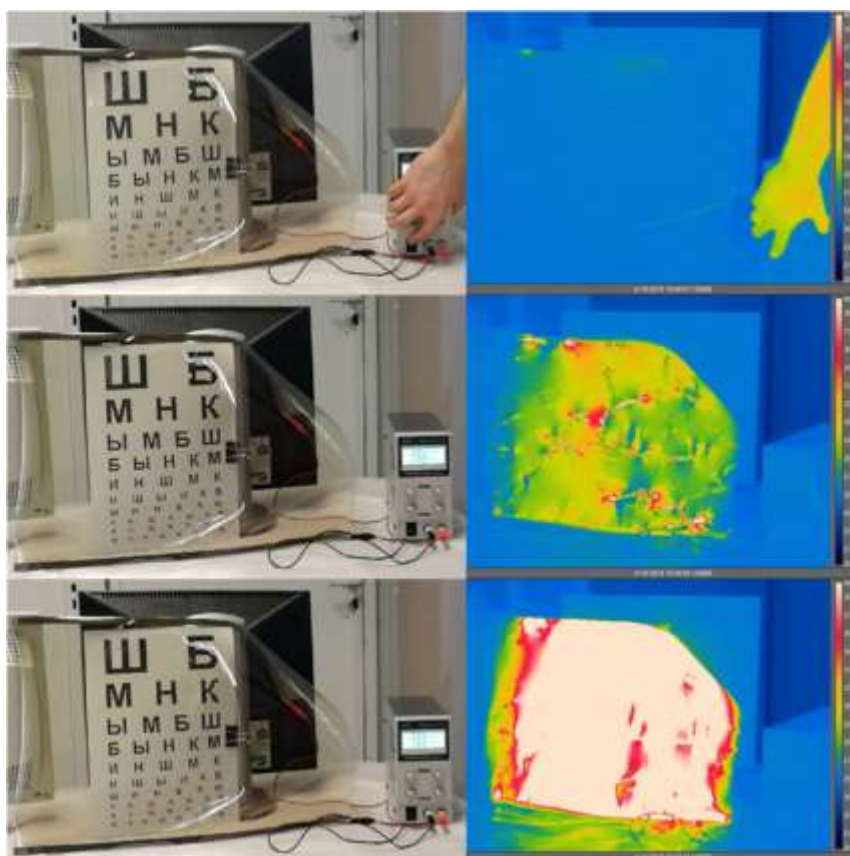


Рис. 10. Электронагрев ПЭТФ-пленки с ИТО-покрытием в частично свернутом состоянии

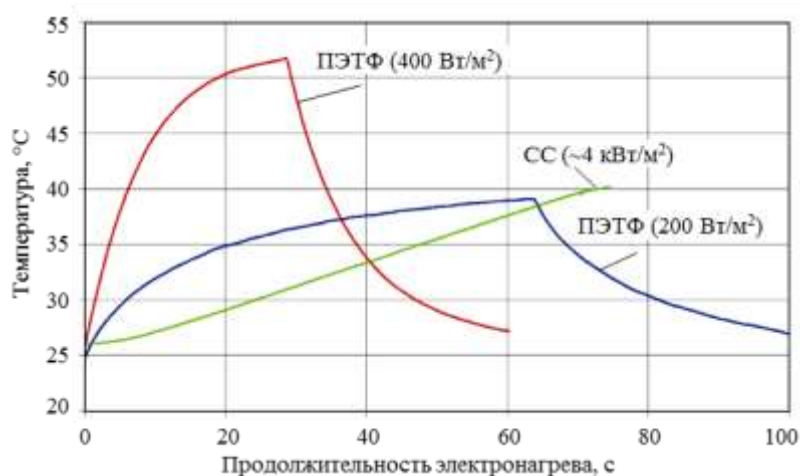


Рис. 11. Временные зависимости температуры поверхности, противоположной поверхности с нанесенным ИТО-покрытием, силикатного стекла (СС) толщиной 6 мм и ПЭТФ-пленки толщиной 75 мкм при различной удельной мощности нагрева

Поскольку ИТО-покрытия являются низкоэмиссионными и при протекании тока способны нагревать подложку, с их помощью можно регулировать яркостные температуры объекта в ИК-диапазоне, что продемонстрировано на рис. 12. По мере увеличения температуры силикатного стекла с электрообогревным покрытием отражаемая картина становится менее различимой, а при определенной температуре нагрева тепловая сигнатура полностью сливается с фоном

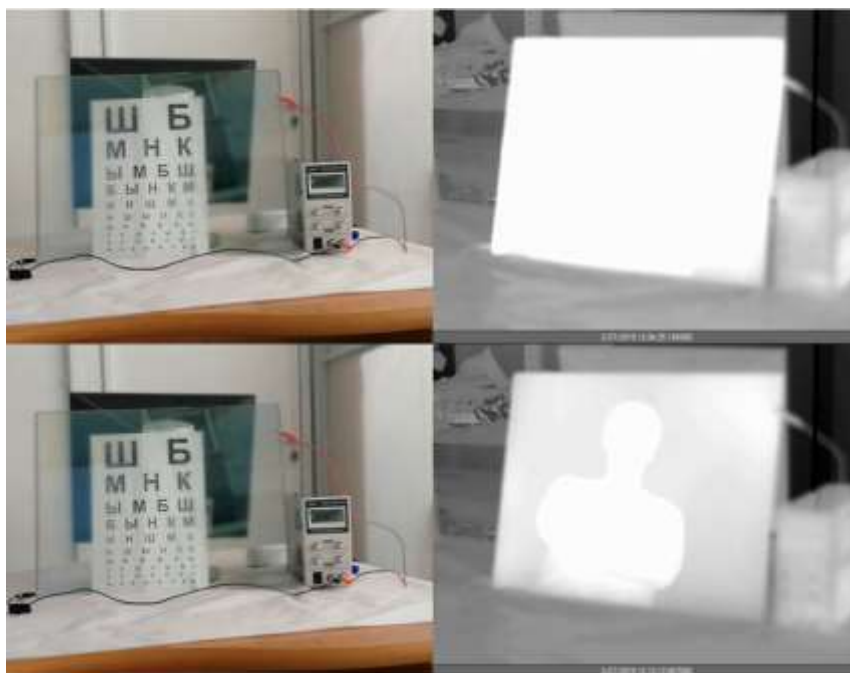


Рис. 12. Эффект управления тепловой сигнатурой объекта с помощью прозрачного электропроводящего покрытия

В работе продемонстрирована возможность изготовления «стэка» прозрачных электропроводящих антиотражающих покрытий на крупногабаритных подложках (размером – до 350×500 мм) с высокой равномерностью покрытия. Возможно увеличить габариты твердых подложек до 600×600 мм и гибких подложек – до 1800×600 мм. Показаны натурные эксперименты по электронагреву силикатных стекол и ПЭТФ-пленок с покрытиями и эффект более быстрого схождения запотевания и обледенения при электронагреве.

Заключения

Разработанные покрытия обеспечивают:

- увеличение коэффициента пропускания видимого света до значения $T > 93\%$ силикатного стекла и полимерной гибкой подложки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) за счет нанесения однослойных и многослойных просветляющих покрытий на основе ITO , SiO_2 , TiO_2 ;
- снижение коэффициента отражения видимого света до значения $R < 1\%$ на силикатном стекле и ПЭТФ-пленке с помощью нанесения просветляющего покрытия;
- реализацию электрообогрева – предотвращение запотевания и обледенения при нанесении высокопроводящего покрытия нанометровой толщины с поверхностным сопротивлением $R_{\text{пов}} < 20 \text{ Ом}/\square$;
- отражение электромагнитного излучения (ЭМИ) в инфракрасном и радиодиапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. №1. С. 2–6.

4. Богатов В.А., Крынин А.Г., Щур П.А. Влияние величины натекания в вакуумной камере на параметры реактивного магнетронного распыления и свойства покрытия оксида титана // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №1 (54). С. 17–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-17-22.
5. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: Аверс, 2008. 244 с.
6. Jeong S.H., Lee J.W., Lee S.B., Boo J.H. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 435. P. 78–82.
7. Иевлев В.М., Кушев С.Б., Латышев А.Н. и др. Спектры поглощения тонких пленок TiO_2 , синтезированных реактивным высокочастотным магнетронным распылением титана // *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48. №7. С. 875–884.
8. Ellmer K., Welzel T. Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment // *Journal of Materials Research*. 2012. Vol. 27. No. 5. P. 765–779.
9. Elinson V.M., Shchur P.A., Kirillov D.V. et al. Study of the Mechanical Characteristics of Single-Layer and Multilayer Nanostructures Based on Carbon and Fluorocarbon Coatings // *Pleiades Publishing, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2018. Vol. 12. No. 2. P. 342–345.
10. Zhanga K., Wena M., Chengb G. et al. Reactive magnetron sputtering deposition and characterization of niobium carbide films // *Vacuum*. 2014. Vol. 99. P. 233–241.
11. Комлев А.Е., Шаповалов В.И., Шутова Н.С. Магнетронный разряд в среде аргона и кислорода при осаждении пленки оксида титана // *Журнал технической физики*. 2012. Т. 82. №7. С. 134–136.
12. Navabpoura P., Ostovarpourb S., Hampshirea J. et al. The effect of process parameters on the structure, photocatalytic and self-cleaning properties of TiO_2 and Ag- TiO_2 coatings deposited using reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2014. Vol. 571. Part 1. P. 75–83.
13. Leóna J.J.D., Garretta M.P., Zhanga J. et al. Aluminum titanium oxide alloys: Deposition of amorphous, transparent, corrosion-resistant films by pulsed DC reactive magnetron sputtering with RF substrate bias // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 36. P. 96–102.
14. Stana G.E., Boteaa M., Bonia G.A. et al. Electric and pyroelectric properties of AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering on Si substrate // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 353. P. 1195–1202.
15. Fakhouri H., Pulpytel J., Smith W. et al. Control of the visible and UV light water splitting and photocatalysis of nitrogen doped TiO_2 thin films deposited by reactive magnetron sputtering // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. Vol. 144. P. 12–21.
16. Juškevičius K., Audronis M., Subačius A. et al. High-rate reactive magnetron sputtering of zirconia films for laser optics applications // *Applied Physics A*. 2014. Vol. 116. No. 3. P. 1229–1240.
17. Солован М.Н., Брус В.В., Марьянчук П.Д. и др. Кинетические свойства тонких пленок TiN, полученных методом реактивного магнетронного распыления // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. №11. С. 2123–2127.
18. Богатов В.А., Крынин А.Г., Попков О.В., Хохлов Ю.А. Влияние двухосной деформации на свойства прозрачного электропроводящего покрытия, осажденного на ПЭТФ пленку методом реактивного магнетронного распыления // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №1 (37). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-42-49.
19. Gorjanca T.C., Leonga D., Py C., Rotha D. Room temperature deposition of ITO using r.f. magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 413. P. 181–185.
20. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Крынин А.Г. Влияние распределения магнитного поля на свойства ITO покрытия, получаемого на полимерной пленке методом реактивного магнетронного осаждения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №12. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-11-11.
21. Хохлов Ю.А., Богатов В.А., Березин Н.М., Крынин А.Г. Реактивное магнетронное осаждение ITO покрытия на полимерную пленку с применением секционированной системы напуска газов. *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №5. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.05.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-5-7-7.

УДК 620.1:629.7.023

В.В. Антипов¹, И.М. Медведев¹, А.Е. Кутырев¹, И.А. Волков¹**РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОЦЕНКИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, НАПОЛНЕННЫХ ГОРЯЧЕЙ ВОДОЙ, ПРИ ИСПЫТАНИЯХ В РАСТВОРЕ NaCl**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-67-78

Для защиты алюминиевых сплавов, используемых в авиационной промышленности, применяются многослойные системы защиты от коррозии, основанные на анодировании и нанесении лакокрасочных материалов. При анодировании алюминиевых сплавов в электролитах, не содержащих соединения хрома, образуются пористые анодно-оксидные покрытия с низкой защитной способностью, которые необходимо наполнять (уплотнять). Наполнение в горячей дистиллированной воде при температуре, близкой к температуре кипения воды, является одним из наиболее распространенных способов увеличения защитных свойств анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах. Для оценки защитной способности наполненных анодно-оксидных покрытий обычно выполняются длительные испытания в камере солевого тумана – как правило, не менее 336 ч. В данной работе с использованием импедансной спектроскопии и анализа эквивалентных электрических схем исследовано изменение электрохимических параметров покрытий Ан.Окс.нв при испытаниях в 3%-ном растворе NaCl продолжительностью до 1440–3600 ч. Покрытия получены анодированием алюминиевых сплавов марок 1163, В96ЦЗп.ч., В-1461 в водном растворе серной кислоты в течение 15, 30 и 45 мин с последующим наполнением в горячей дистиллированной воде. Показано, что изменение модуля импеданса в области низких частот не может быть использовано для оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв. Предложен электрохимический критерий, позволяющий быстро оценивать защитные свойства покрытий Ан.Окс.нв (время до появления первых коррозионных поражений), – изменение емкостного параметра наполнения $CPE_{\text{seal}}-T$ после 24 ч испытаний в растворе NaCl.

Ключевые слова: анодно-оксидные покрытия, электрохимия, импедансная спектроскопия, алюминиевые сплавы.

V.V. Antipov¹, I.M. Medvedev¹, A.E. Kutyrev¹, I.A. Volkov¹**RAPID ASSESSMENT OF HOT WATER SEALED ANODIC OXIDE COATINGS PROTECTIVE PROPERTIES DURING NaCl IMMERSION TESTING**

Multilayer systems based on anodizing and painting are used in the aircraft industry for aluminum alloys corrosion protection. Porous anodic oxide coatings with insufficient corrosion protection properties are formed during anodizing in chromium-free electrolytes. These coatings are sealed for better corrosion protection. Hot water sealing is one of the most widely used methods to enhance aluminum anodic oxide coatings protective properties. Lengthy neutral salt spray tests (usually at least 336 h) are used for protective properties assessment. In the present study, EIS data was fitted using equivalent electrical circuits for investigation of changes in coating parameters during 3% NaCl solution immersion up to 1440–3600 h. Coatings were obtained by 1163, V-1461, V96C3p.ch. aluminum alloys anodizing in sulfuric acid water solution for 15, 30, 45 minutes, followed by hot water sealing in deionized water. Changes in impedance modulus at low frequencies (so-called «degradation function») cannot be used to assess the protective properties of sealed anodic oxide coatings. The electrochemical criterion for quick evaluation of sealed anodic oxide coatings protective properties (time to first corrosion spots) was introduced – change in capacitive parameter of sealing $CPE_{\text{seal}}-T$ during the first 24 h of testing in NaCl solution.

Keywords: anodic oxide coatings, electrochemistry, EIS, aluminum alloys.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Для защиты алюминиевых сплавов, используемых в авиационной промышленности, применяются многослойные системы защиты от коррозии, основанные на анодировании и нанесении лакокрасочных материалов (ЛКМ). При анодировании алюминиевых сплавов в электролитах, не содержащих соединения хрома, образуются пористые анодно-оксидные покрытия с низкой защитной способностью, которые необходимо наполнять (уплотнять). Наполнение в дистиллированной горячей воде при температуре, близкой к температуре кипения воды, является одним из наиболее распространенных способов увеличения защитных свойств анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах. Преимуществом метода является отсутствие опасных веществ, а существенным недостатком – высокие затраты энергии и меньшая, по сравнению с покрытиями, наполненными в соединениях хрома, защитная способность.

С использованием USAXS (ultra-small angle X-ray scattering) и SANS (small-angle neutron scattering) [1] показано, что наполнение пор горячей водой не меняет гексагональной структуры покрытия, но уменьшает средний диаметр пор. Механизм наполнения пор в горячей воде после сернокислотного анодирования подробно рассмотрен в работах [2, 3].

Выдержка в камере солевого тумана [4, 5] до появления коррозионных поражений является самым распространенным способом оценки защитной способности анодно-оксидных покрытий. Недостаток метода – большая продолжительность испытаний. Так, для наполненных анодно-оксидных покрытий требуется выдержка не менее 336–720 ч. Для электрохимической экспресс-оценки защитных свойств покрытий чаще всего применяется импедансная спектроскопия, суть которой заключается в анализе отклика электрохимической системы «электролит–покрытие–металл», к которой прилагается электрический сигнал (обычно синусоидальной формы) малой амплитуды (десятки мВ) относительно свободного потенциала. Самым простым способом оценки защитных свойств покрытий с использованием импедансной спектроскопии является расчет изменения модуля импеданса на частоте 0,1 [6–12] или 0,01 Гц [13] (импеданс в области низких частот характеризует барьерные свойства покрытия) при испытаниях в течение 24–168 ч.

Следует отметить, что при высокой стойкости покрытия изменение модуля импеданса в области низких частот может быть незначительным. Используя также только модуль импеданса, невозможно выявить изменение составляющих покрытия, таких как базовый анодно-оксидный слой и наполнение. Для анализа параметров компонентов электрохимической системы используются так называемые эквивалентные электрические схемы (ЭЭС). Для исследования анодно-оксидных покрытий применяются ЭЭС, состоящие из активного сопротивления, емкостных параметров анодно-оксидного слоя и наполнения, а также активного сопротивления электролита. Более подробно типовые ЭЭС, используемые для исследования анодно-оксидных покрытий, и физический смысл их составляющих рассмотрены в работе [11]. Чаще всего для оценки изменения свойств наполненных анодно-оксидных покрытий рассматривается активное сопротивление наполнения [6, 12, 13]. Реже используются емкостные параметры элементов постоянной фазы в ЭЭС [12–14].

Цель данной работы – установление электрохимического показателя, позволяющего проводить экспресс-оценку защитных свойств наполненных анодно-оксидных покрытий.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [15].

Материалы и методы

Алюминиевые сплавы

Анодно-оксидные покрытия наносили на листы из сплавов систем Al–Cu–Mg (марки 1163), Al–Zn–Mg–Cu (марки В96ЦЗп.ч.), Al–Cu–Li–Zn (марки В-1461) [16, 17].

Материалы покрытия

Анодирование выполняли в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм². Электролитом служил 20%-ный водный раствор серной кислоты при комнатной температуре (18–22°C). Для формирования различной толщины покрытий использованы три продолжительности анодирования: 15; 30 и 45 мин. После анодирования выполняли наполнение пор (уплотнение покрытия) выдержкой в горячей (~95°C) воде в течение 30 мин (hot water sealing – HWS). В соответствии с ГОСТ 9.306–85 анодно-оксидные покрытия, наполненные в воде, обозначаются Ан.Окс.нв.

Для измерения толщины покрытий использовали вихретоковый толщиномер MiniTest 2100 (ElektroPhysik GmbH & Co). Ввиду различий по толщине формируемых покрытий на каждом образце проводили 25 измерений. Значения толщины наполненных покрытий в зависимости от продолжительности анодирования и типа сплава указаны в таблице.

Толщина покрытия в зависимости от продолжительности анодирования и типа сплава

Система сплава	Сплав	Продолжительность анодирования, мин	Толщина покрытия, мкм	
			среднее значение	стандартное отклонение
Al–Cu–Mg	1163	15	2,2	0,6
		30	7,4	1,0
		45	15	0,6
Al–Zn–Mg–Cu	B96ЦЗп.ч.	15	5,2	1,2
		30	8,6	1,3
		45	14	1,8
Al–Cu–Li–Zn	B-1461	15	2,0	1,3
		30	5,0	0,8
		45	7,1	0,8

Морфология поверхности

Исследование морфологии поверхности проведено с использованием микроскопа Carl Zeiss EVO MA 10.

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения выполняли с использованием потенциостата/гальваностата PARSTAT 4000+ (Princeton Applied Research) с компьютерным управлением. Измерения проводили в ячейке с трехэлектродной схемой подключения, электролитом служил нейтральный 3%-ный раствор NaCl. Площадь рабочего электрода составляла 38 см², платинированная сетка служила противоеlectродом, использовался также хлорсеребряный (Ag/AgCl) электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl. Перед началом измерений образец находился в электролите не менее 30 мин для стабилизации потенциала коррозии (E_{corr}). Процесс измерений контролировали с помощью программного обеспечения VersaStudio (фирма Princeton Applied Research, США). Импедансную спектроскопию проводили в диапазоне частот от 0,05 до 100 кГц (10 точек на одну декаду) посредством приложения синусоидального сигнала с амплитудой 25 мВ.

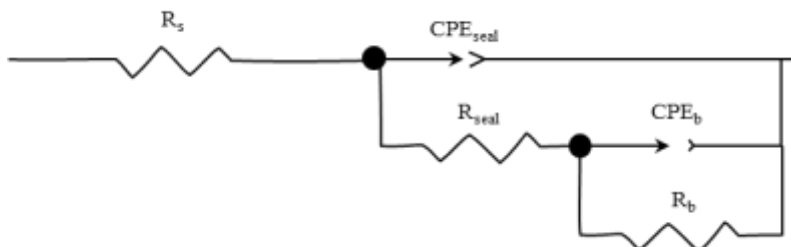


Рис. 1. Эквивалентная схема для наполненных анодно-оксидных покрытий

Для количественной оценки изменений в импедансных спектрах использован анализ эквивалентных электрических схем (ЭЭС). Для наполненных анодно-оксидных покрытий, как правило, применяется ЭЭС из двух R–CPE(C)-контуров (рис. 1), в котором параметру R_s соответствует активное сопротивление электролита и оснастки, CPE_b и CPE_{seal} – элементы постоянной фазы, характеризующие емкостные свойства анодно-оксидного слоя и наполнения, R_b и R_{seal} – активные сопротивления анодно-оксидного слоя и наполнения [11]. Для подбора параметров ЭЭС использовано программное обеспечение ZView (Scribner Associates Inc., США).

Результаты и обсуждение

Морфология поверхности покрытий

На рис. 2 показана морфология покрытий Ан.Окс.нв на сплавах марок 1163, В96ЦЗп.ч. и В-1461. В целом морфология поверхности аналогична ненаполненным покрытиям на указанных сплавах [11], но на большинстве покрытий видны трещины, образовавшиеся при наполнении. Наибольшее количество трещин характерно для наиболее пористого покрытия – на сплаве 1163 и для всех покрытий большой толщины (45 мин анодирования). Образование трещин преимущественно связано с большим объемом продуктов наполнения по сравнению с оксидом алюминия, из которого в основном состоит анодно-оксидное покрытие.

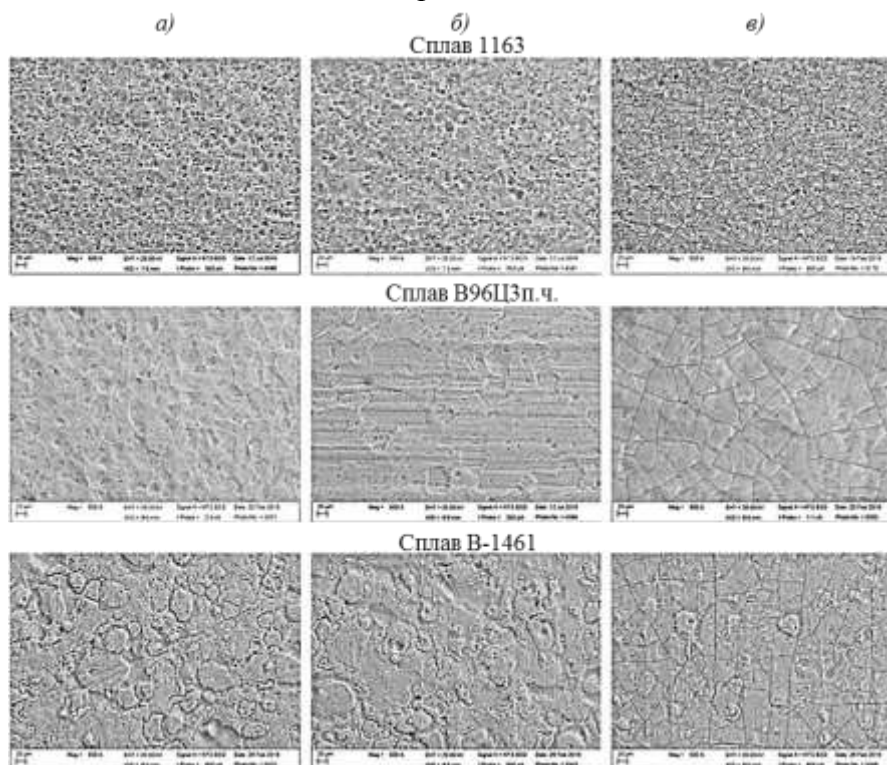


Рис. 2. Морфология поверхности наполненных анодно-оксидных покрытий различной толщины на сплавах 1163, В96ЦЗп.ч., В-1461 при продолжительности анодирования: 15 (а); 30 (б) и 45 мин (в)

Электрохимические свойства в исходном состоянии

На рис. 3 представлены импедансные спектры покрытий Ан.Окс.нв при различной продолжительности анодирования и импедансные спектры ненаполненных анодно-оксидных покрытий, полученных анодированием в течение 30 мин. Спектры ненаполненных покрытий можно описать с использованием одного R–C(CPE)-контура,

которому соответствует одна временная константа на графике фазового угла и прямая линия в области 0,05–10 кГц на графике модуля импеданса. При наполнении покрытия появляется вторая временная константа и требуется использование двух R–C(CPE)-контуров (рис. 1) для описания импеданса оксидного слоя и наполненных пор. Для всех наполненных покрытий характерны высокие значения импеданса во всей области частот и некоторое различие емкости (положение пика фазового угла), обусловленное вариациями в толщине покрытия и его пористости. В диапазоне частот от 100 кГц до 1 МГц (максимальная рабочая частота большинства анализаторов частотного отклика (FRA – frequency response analyzer)) модуль импеданса не выходит на плато, следовательно, на основании импедансных спектров наполненных покрытий невозможно определить сопротивление электролита и оснастки (R_s). При аппроксимации спектров ЭЭС наполненных покрытий использовали значения R_s , полученные при подборе параметров ЭЭС ненаполненных покрытий в исходном состоянии; электролит и электрохимические ячейки в обоих случаях использовали одинаковые. В связи с высокими значениями модуля импеданса ($>10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) в области низких частот ($<0,1 \text{ Гц}$) также невозможно точно измерить значение активного сопротивления анодно-оксидного слоя (R_b) при его значениях $\sim 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Оценка более высоких значений R_b затруднена как в силу аппаратных ограничений FRA (значение измеряемого импеданса должно быть существенно ниже входного импеданса измерительной системы), так и с точки зрения корректности импедансной спектроскопии, поскольку измерения на частотах $<0,01 \text{ Гц}$ занимают длительное время, следовательно, условие стационарности исследуемой системы будет неизбежно нарушаться.

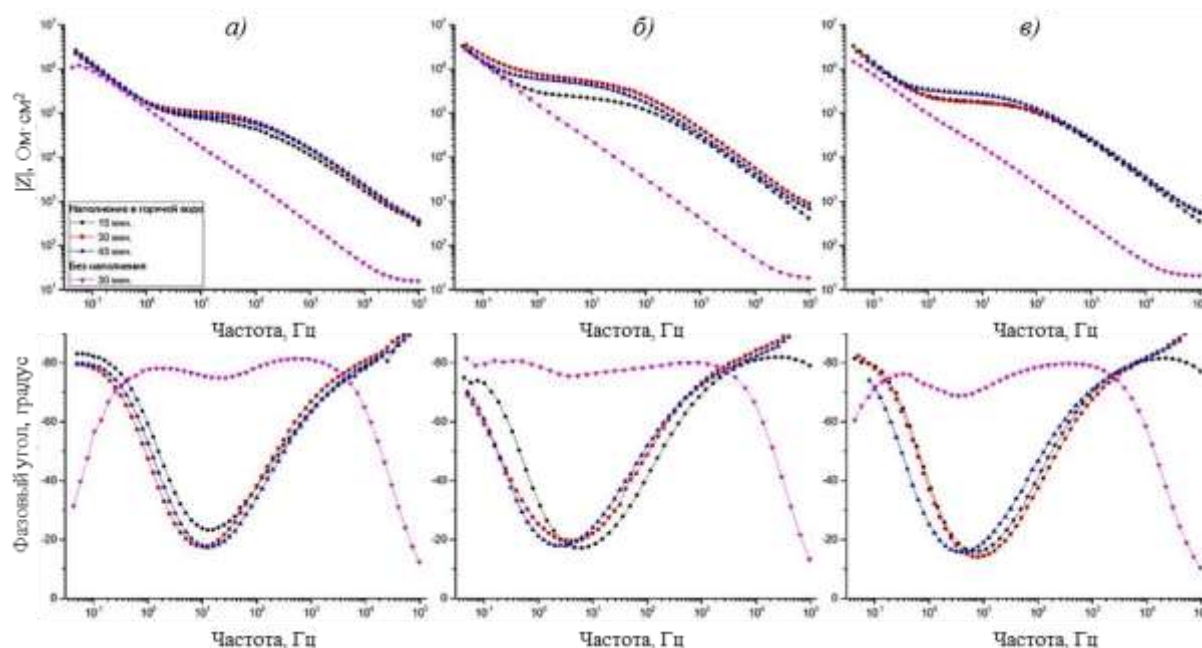


Рис. 3. Импедансные спектры наполненных анодно-оксидных покрытий различной толщины (продолжительность анодирования) в сравнении с ненаполненными покрытиями (анодирование в течение 30 мин) на сплавах 1163 (а), В96ЦЗп.ч. (б) и В-1461 (в)

Импедансные спектры покрытий при испытаниях в растворе NaCl

На рис. 4 показаны диаграммы Боде импеданса покрытий Ан.Окс.нв малой толщины (анодирование в течение 15 мин) при длительных испытаниях в 3%-ном

растворе NaCl. Для покрытий на сплаве 1163 наблюдается быстрое снижение модуля импеданса в диапазоне частот 1–1000 Гц, сопровождаемое смещением пика фазового угла в область более высоких частот и снижением высоты пика фазового угла. После 1000 ч испытаний произошло полное разрушение покрытия, сопровождаемое резким снижением модуля импеданса во всей области частот и исчезновением явно выраженного пика фазового угла. После 1440 ч испытания покрытия были прекращены. Для покрытий на сплавах В96ЦЗп.ч. и В-1461 при испытаниях до 336 ч не наблюдается такое существенное изменение импеданса, как для покрытия на сплаве 1163. На сплавах В96ЦЗп.ч. и В-1461 в первые 336 ч наблюдается постепенное снижение высоты пика фазового угла. После 720 ч испытаний на покрытиях сплавов В96ЦЗп.ч. и В-1461 возникают единичные коррозионные поражения до 4 мм в диаметре, что приводит к резкому снижению высоты пика фазового угла, а также падению модуля импеданса по всему спектру частот. После 1440 ч покрытия на всех сплавах разрушились, испытания прекращены.

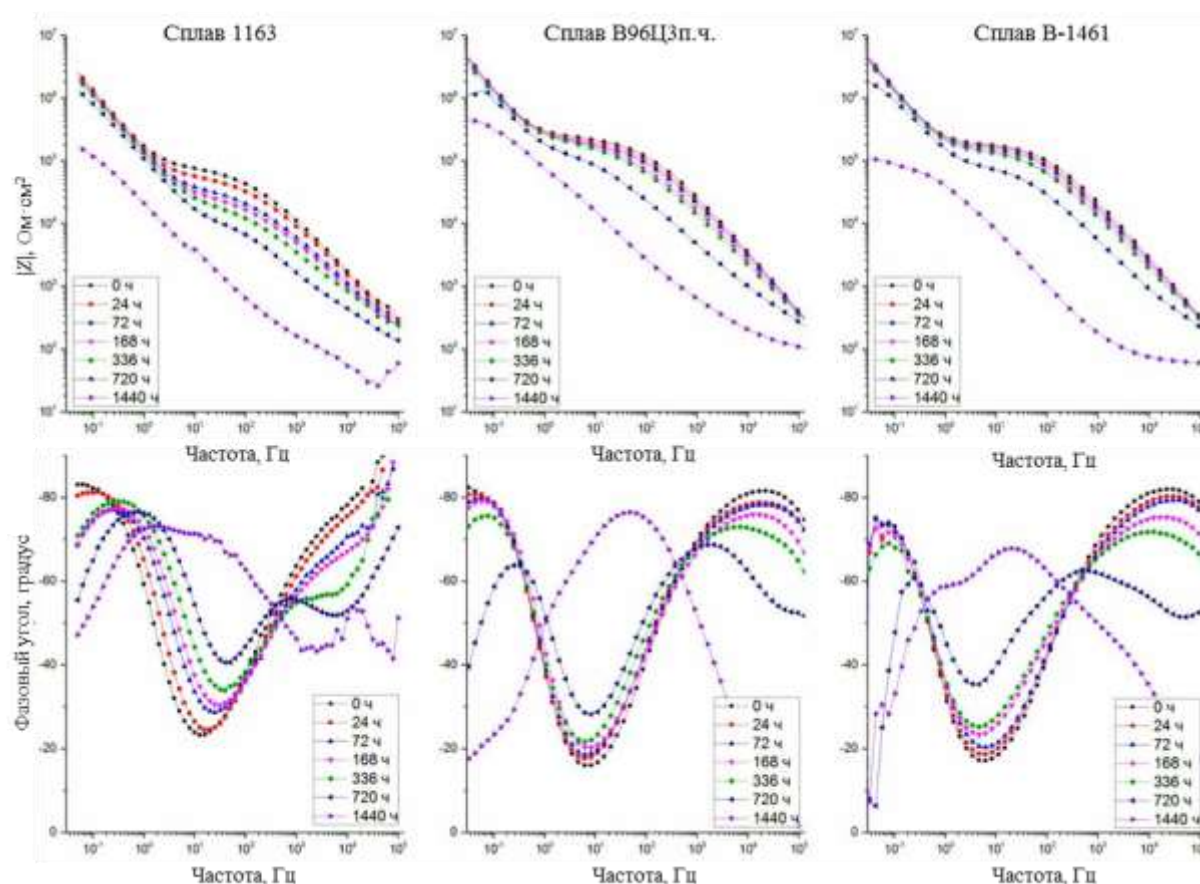


Рис. 4. Импедансные спектры наполненных анодно-оксидных покрытий малой толщины (анодирование в течение 15 мин) при испытаниях в растворе NaCl

На рис. 5 показаны диаграммы Бode импеданса покрытий Ан.Окс.нв средней толщины (анодирование в течение 30 мин) при длительной выдержке в 3%-ном растворе NaCl. При испытаниях до 720 ч для покрытий на всех сплавах наблюдается постепенное смещение положения пика фазового угла, снижение его высоты и падение модуля импеданса в области частот 1–1000 Гц. После 3000 ч происходит локальное разрушение покрытий на сплавах 1163 и В-1461, что приводит к снижению модуля импеданса во всем диапазоне частот и изменению формы частотной зависимости

фазового угла. Для покрытий на сплаве В96ЦЗп.ч. после 3600 ч испытаний импеданс сопоставим с импедансом после 336 ч, что может быть связано с окончательным заполнением пор продуктами реакций и свидетельствует о высоких защитных свойствах покрытия: даже после 3600 ч испытаний отсутствуют видимые коррозионные поражения.

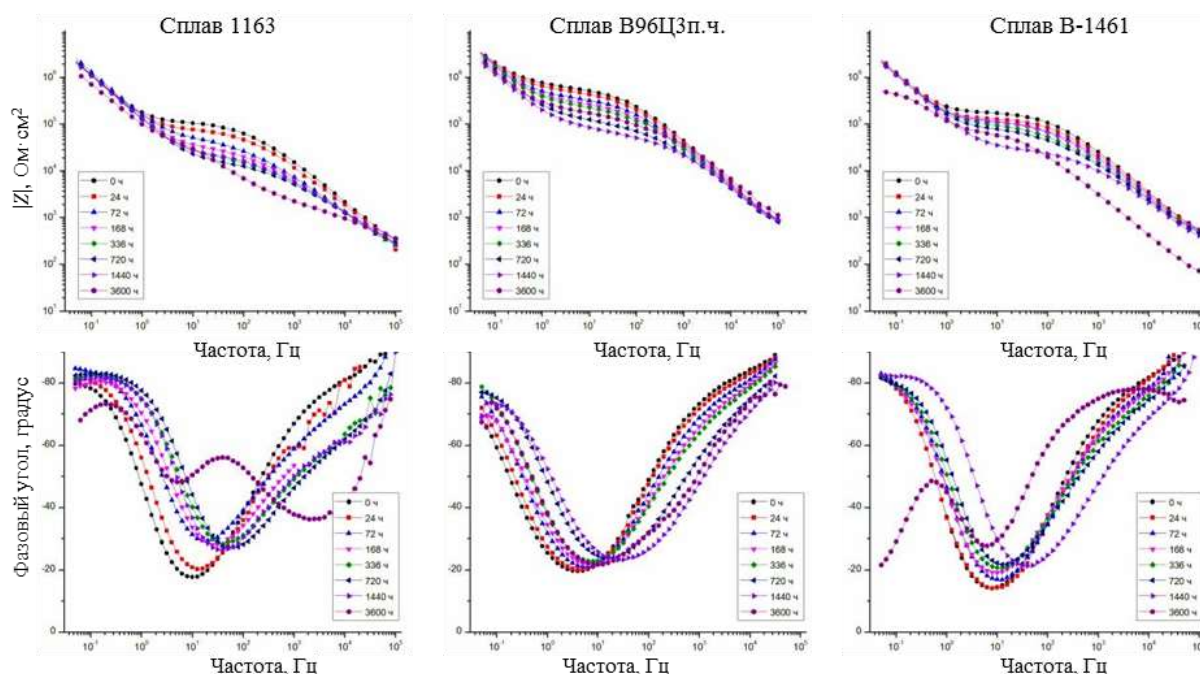


Рис. 5. Импедансные спектры наполненных анодно-оксидных покрытий средней толщины (анодирование в течение 30 мин) при испытаниях в растворе NaCl

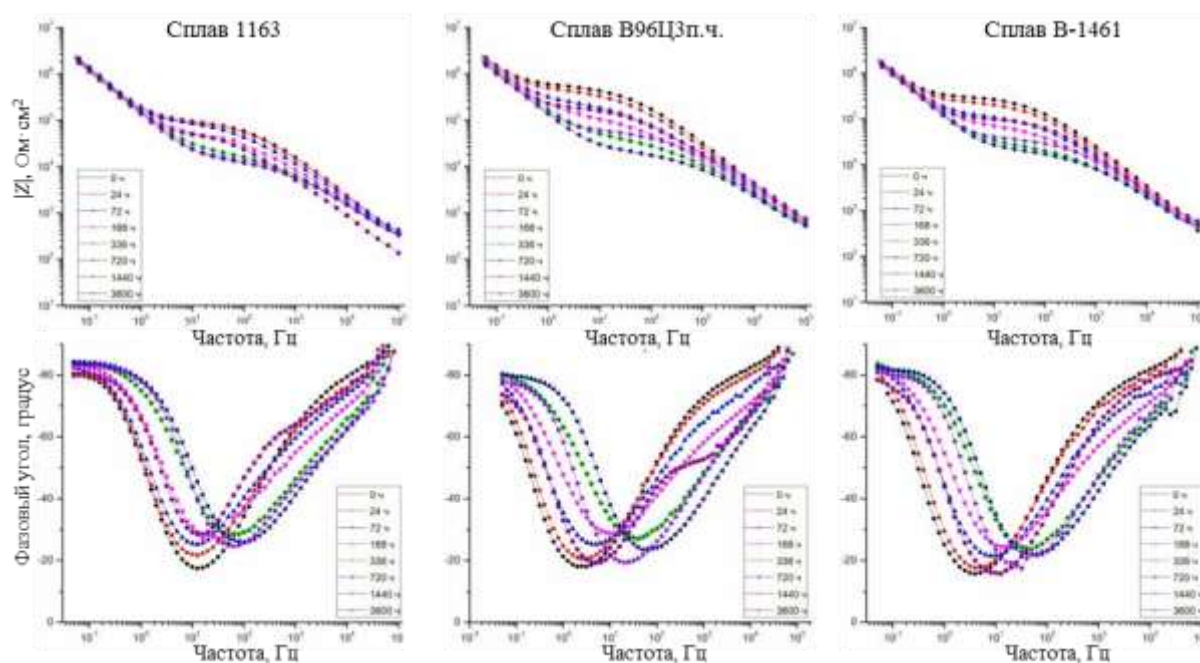


Рис. 6. Импедансные спектры наполненных анодно-оксидных покрытий большой толщины (анодирование в течение 45 мин) при испытаниях в растворе NaCl

На рис. 6 показаны диаграммы Бode импеданса покрытий Ан.Окс.нв большой толщины (анодирование в течение 45 мин) при длительной выдержке в 3%-ном растворе NaCl. В целом изменения в импедансных спектрах аналогичны тем, что протекают в покрытиях средней толщины. Следует отметить, что большое количество трещин в покрытиях большой толщины (рис. 2) не приводит к существенному снижению защитных свойств покрытий, что, по-видимому, связано с наполнением не только пор, но и трещин.

Анализ параметров ЭЭС при испытаниях в растворе NaCl

Поскольку покрытия Ан.Окс.нв обладают более высокими защитными свойствами по сравнению с ненаполненными, изменения в емкостных параметрах анодно-оксидного слоя (рис. 7) и его активном сопротивлении (рис. 8) незначительны вплоть до момента появления большого количества коррозионных поражений. Наиболее сильные изменения характерны для покрытий малой толщины, так как они обладают наименьшей защитной способностью. Увеличение емкостного параметра CPE_b-T связано, по-видимому, с образованием двойного электрического слоя в области коррозионных поражений (более детально данный механизм и его влияние на форму импедансных спектров описан в работах [8, 9, 18]). Резкое снижение значений параметра CPE_b-P свидетельствует о сильном изменении рельефа поверхности за счет образования коррозионных поражений, так как значения степенного параметра элемента постоянной фазы снижаются при увеличении шероховатости и гетерогенности поверхности. Поскольку во многих случаях активное сопротивление R_b наполненных покрытий $\geq 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, его определение затруднено и приведены оценочные значения (пунктирная линия). Быстрое снижение параметра R_b характерно только для покрытий Ан.Окс.нв малой толщины. Таким образом, емкостные параметры анодно-оксидного слоя (CPE_b-T , CPE_b-P) и его активное сопротивление (R_b) не могут быть использованы как критерий оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв различной толщины.

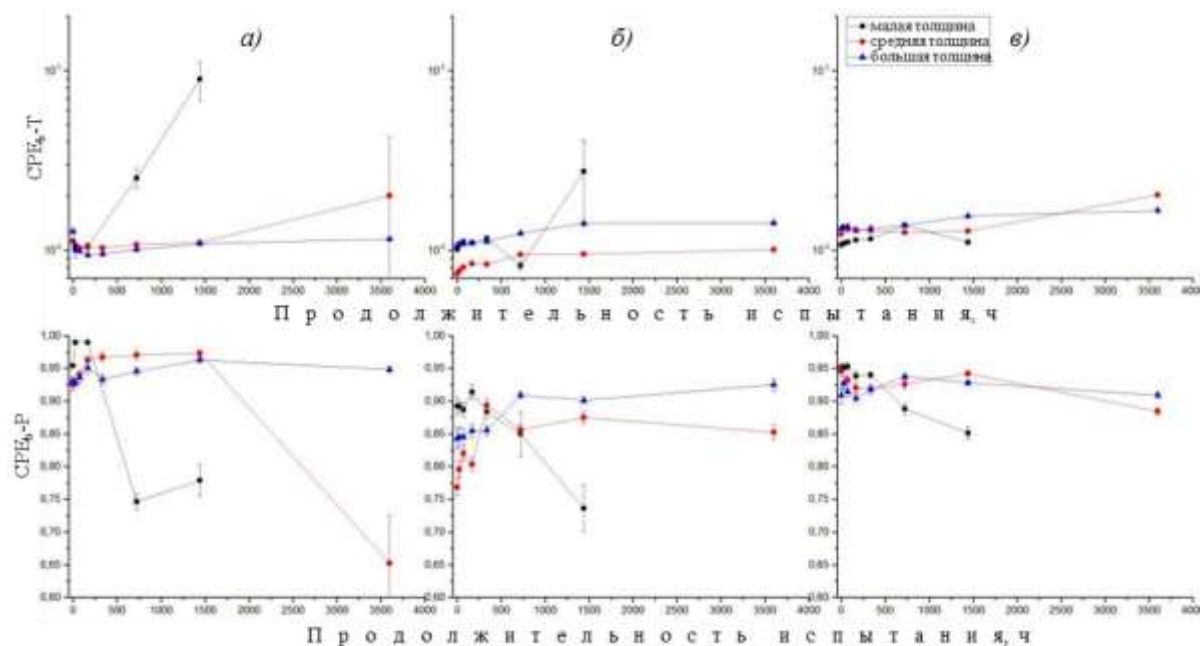


Рис. 7. Емкостные параметры анодно-оксидного слоя (CPE_b) в процессе испытаний покрытий на сплавах 1163 (а), В96ЦЗп.ч. (б) и В-1461 (в)

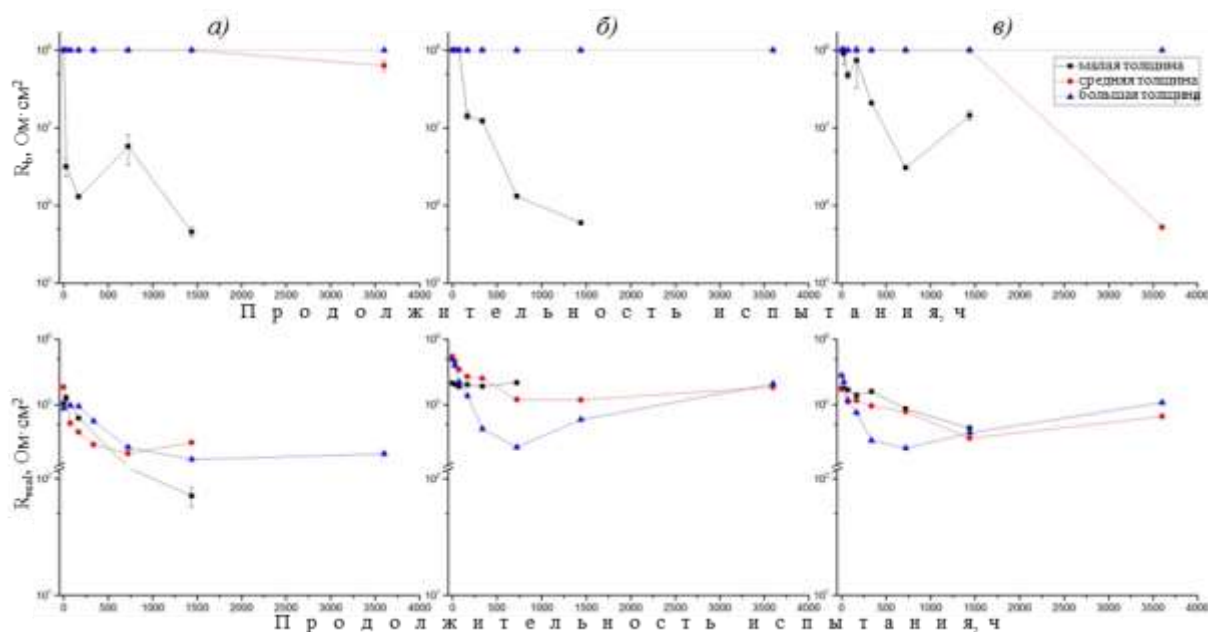


Рис. 8. Активное сопротивление анодно-оксидного слоя (R_b) и наполнения (R_{seal}) в процессе испытаний покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в)

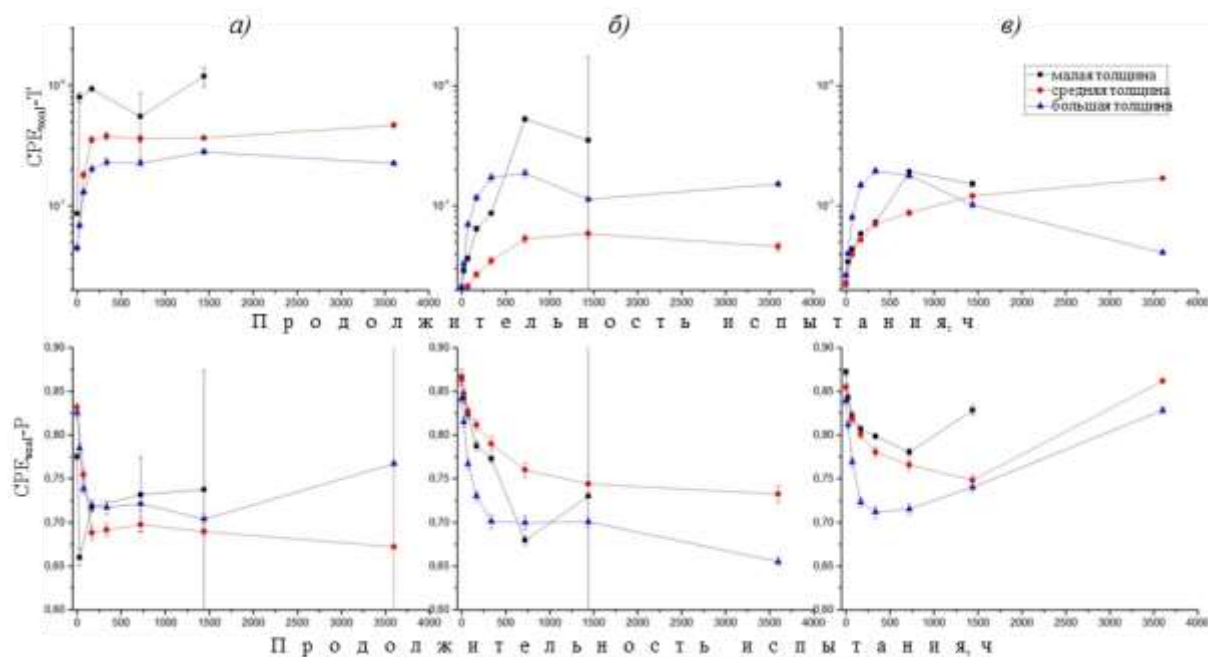


Рис. 9. Емкостные параметры наполнения (CPE_{seal}) в процессе испытаний покрытий на сплавах 1163 (а), В96Ц3п.ч. (б) и В-1461 (в)

Емкостные параметры наполнения CPE_{seal-T} и CPE_{seal-P} (рис. 9) и его активное сопротивление R_{seal} (рис. 8) существенно изменяются в начале испытаний для всех толщин покрытий и сплавов. Происходит ухудшение качества наполнения, которое выражается в снижении активного сопротивления R_{seal} и росте CPE_{seal-T} . При этом снижается параметр CPE_{seal-P} , что может быть связано с ухудшением качества наполнения: увеличение гетерогенности слоя и образование дефектов приводит к уменьшению степенного показателя элемента постоянной фазы. Поскольку параметры наполнения CPE_{seal-T} , CPE_{seal-P} и R_{seal} изменяются в начальный период испытаний,

целесообразно проверить их пригодность в качестве электрохимического критерия оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв.

Выбор критерия оценки защитных свойств наполненных анодно-оксидных покрытий

Изменение модуля импеданса в области низких частот

В работах [8, 9, 18] по сравнительной оценке барьерных свойств наполненных и ненаполненных анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах предложена так называемая функция деградации в виде

$$D_t = \log \frac{Z_0}{Z_t},$$

где Z_0 , Z_t – соответственно модуль импеданса на частоте 0,1 Гц в исходном состоянии и в момент времени t (в работах [8, 13] – $t=168$ ч, в работе [12] – $t=360$ ч).

Для всех образцов покрытий Ан.Окс.нв средней и большой толщины характерны небольшие значения функции деградации ($D_t < 0,1$), что свидетельствует о достаточной защитной способности, но не позволяет ранжировать покрытия по защитным свойствам при длительных испытаниях. Так, для покрытия средней толщины на сплаве 1163 после 168 ч испытаний $D_t=0$, что должно означать высокие защитные свойства, но через 37 сут испытаний в 3%-ном растворе NaCl появились первые единичные коррозионные поражения. Из данных рис. 10 видно, что отсутствует зависимость между значениями функции деградации и временем до появления коррозионных поражений. Использование значений модуля импеданса на низких частотах не является целесообразным для количественной оценки деградации наполненных покрытий, потому что зачастую даже при наличии коррозионных поражений модуль импеданса в области <1 Гц практически не изменяется во времени вплоть до полного разрушения покрытия (рис. 5).

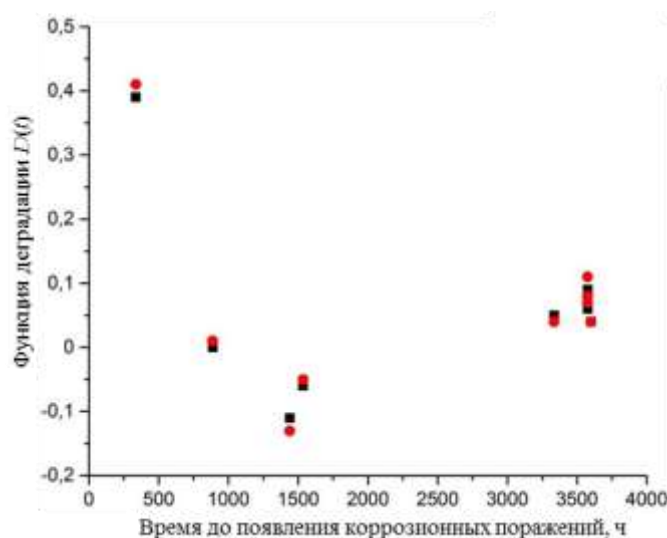


Рис. 10. Значения функции деградации $D(t)$ и время до появления коррозионных поражений на наполненных анодно-оксидных покрытиях: 168 (■) и 336 ч (●)

Параметры эквивалентной электрической схемы (ЭЭС)

Для поиска оптимального электрохимического критерия оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв рассмотрены зависимости параметров наполнения CPE_{seal-T} , CPE_{seal-P} и R_{seal} от времени до появления коррозионных поражений. Лучшее соответствие получено для параметра CPE_{seal-T} . Для выбора оптимальной продолжительности испытаний, после которой необходимо выбрать значение

параметра CPE_{seal-T} и сравнить его с исходным, проведена аппроксимация зависимости CPE_{seal-T} от времени до появления коррозионных поражений экспоненциальной функцией вида $y = ae^{bx}$. Из выбранных промежутков времени (24; 72; 120; 168; 336 ч) среднеквадратичная ошибка аппроксимации минимальна для 24–120 ч. На рис. 11 показано, что изменение параметра CPE_{seal-T} в течение первых 24 ч испытаний, скорректированное на толщину покрытия, может быть использовано для ранжирования защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв при испытаниях в растворе NaCl. Следует отметить, что из-за различных механизмов деградации защитных свойств анодно-оксидных покрытий, наполненных различными способами (например, в растворе хромпика или с использованием ингибиторов коррозии), сравнение изменений их электрохимических свойств некорректно. Предложенный электрохимический критерий может быть полезен при оптимизации параметров анодно-оксидных покрытий, наполненных одинаковым способом.

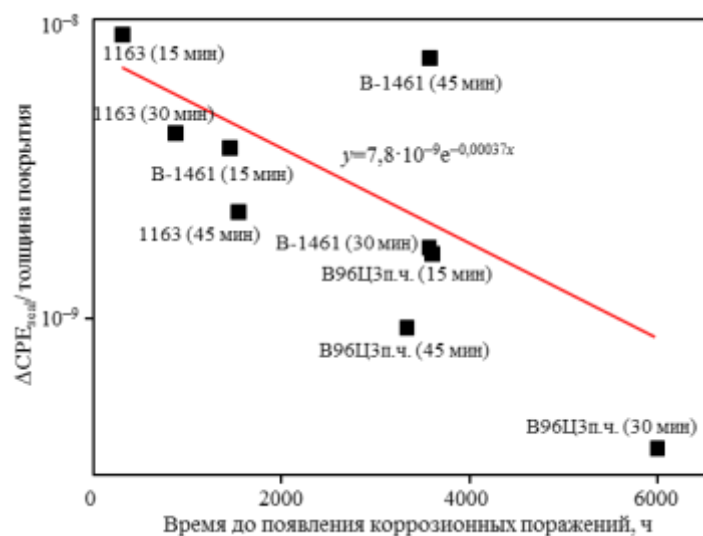


Рис. 11. Удельное изменение параметра CPE_{seal-T} в первые 24 ч испытаний и время до появления коррозионных поражений на наполненных анодно-оксидных покрытиях

Заключения

1. Исследована кинетика изменения электрохимических параметров покрытий Ан.Окс.нв, полученных при анализе импедансных спектров наполненных анодно-оксидных покрытий с использованием ЭЭС. Показано, что емкостные свойства и активное сопротивление анодно-оксидного слоя покрытий с высокими защитными свойствами практически не изменяются, в то время как параметры ЭЭС, связанные с наполнением, изменяются в начальный период испытаний.

2. Показано, что функция деградации, определяемая как логарифм отношения модуля импеданса в области низких частот в исходном состоянии к модулю импеданса после испытаний в течение 24–168 ч, не может быть использована для оценки защитных свойств покрытий Ан.Окс.нв.

3. Предложен критерий, позволяющий ранжировать покрытия Ан.Окс.нв по их защитным свойствам (время до появления первых коррозионных поражений), – изменение емкостного параметра наполнения CPE_{seal-T} после 24 ч испытаний в растворе NaCl.

Благодарности

Авторы выражают признательность сотруднику лаборатории металлофизических исследований ФГУП «ВИАМ» С.В. Житнюку за снимки поверхности покрытий, выполненные на микроскопе Carl Zeiss EVO MA 10.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hu N., Dong X., He X. et al. Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 97. P. 17–24. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.03.021.
2. López V., Bartolomé M.J., Escudero E. et al. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides // *Journal of the Electrochemical Society*. 2006. Vol. 153. No. 3. P. B75–B82. DOI: 10.1149/1.2163811.
3. Hoar T.P., Wood G.C. The sealing of porous anodic oxide films on aluminium // *Electrochimica Acta*. 1962. Vol. 7. No. 3. P. 333–353. DOI: 10.1016/0013-4686(62)87009-1.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37) С. 38–52. DOI:10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
5. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б. Оценка коррозионной стойкости защитных и функциональных покрытий с помощью измерителя скорости коррозии // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №6 (42). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-12-12.
6. Whelan M., Cassidy J., Duffy B. Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 235. P. 86–96. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.07.018.
7. Whelan M., Barton K., Cassidy J. et al. Corrosion inhibitors for anodised aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 227. P. 75–83. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.029.
8. Mansfeld F., Kendig M.W. Technical Note: Impedance Spectroscopy as Quality Control and Corrosion Test for Anodized Al Alloys // *Corrosion*. 1985. Vol. 41. No. 8. P. 490–492. DOI: 10.5006/1.3583832.
9. Mansfeld F. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Journal of The Electrochemical Society*. 1988. Vol. 135. No. 4. P. 828. DOI: 10.1149/1.2095786.
10. Domingues L., Fernandes J.C.S., Da Cunha Belo M. et al. Anodising of Al 2024-T3 in a modified sulphuric acid/boric acid bath for aeronautical applications // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45. No. 1. P. 149–160. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00082-3.
11. Антипов В.В., Медведев И.М., Кутырев А.Е., Житнюк С.В. Исследование электрохимических свойств ненаполненных анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах марок 1163, В-1461 и В96ЦЗп.ч. при ускоренных испытаниях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №6 (78). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-51-64.
12. Franco M., Anoop S., Uma Rani R., Sharma A.K. Porous Layer Characterization of Anodized and Black-Anodized Aluminium by Electrochemical Studies // *ISRN Corrosion*. 2012. Vol. 2012. P. 1–12. DOI: 10.5402/2012/323676.13.
13. Siva Kumar C., Rao V.S., Raja V.S. et al. Corrosion behaviour of solar reflector coatings on AA 2024T3 – An electrochemical impedance spectroscopy study // *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44. No. 3. P. 387–393. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00082-8.14.
14. Costenaro H., Lanzutti A., Paint Y. et al. Corrosion resistance of 2524 Al alloy anodized in tartaric-sulphuric acid at different voltages and protected with a TEOS-GPTMS hybrid sol-gel coating // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 324. P. 438–450. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.05.090.15.
15. 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.
16. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // *Цветные металлы*. 2016. №8. С. 86–91. DOI:10.17580/tsm.2016.08.13.17.
17. Фомина М.А., Каримова С.А. Исследование коррозионных свойств листов сплава В-1461-T1 применительно к всеклиматическим условиям эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 18–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-18-22.
18. Mansfeld F., Kendig M.W. Electrochemical Impedance Spectroscopy of protective coatings // *Materials and Corrosion*. 1985. Vol. 36. No. 11. P. 473–483. DOI: 10.1002/maco.19850361102.

УДК 629.7.023: 669.715

В.А. Дуюнова¹, И.А. Козлов¹, М.С. Оглодков¹, А.А. Козлова¹**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВЫХ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89

Работа посвящена анализу современных научных работ в области нанесения неметаллических неорганических покрытий методом анодного оксидирования на алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы. Рассмотрены современные тенденции развития технологии анодного оксидирования, а также сопоставлены результаты научных исследований этой технологии с традиционными технологиями. Основное внимание при анализе научных исследований уделено: механизму влияния легирующих элементов алюминиевых сплавов, выходящих на поверхность заготовки, и технологическим решениям для исключения применения токсичных соединений при анодном оксидировании и последующем наполнении.

Ключевые слова: алюминий, алюминий-литиевые сплавы, анодное оксидирование, защитные покрытия, коррозия.

V.A. Duyunova¹, I.A. Kozlov¹, M.S. Oglovkov¹, A.A. Kozlova¹**MODERN TRENDS IN THE ANODIC OXIDATION OF ALUMINUM-LITHIUM AND ALUMINUM ALLOYS (review)**

The work is devoted to the analysis of modern scientific works in the field of application of non-metallic inorganic coatings by anodic oxidation on aluminum and aluminum-lithium alloys. The modern trends of anodic oxidation technology are considered, and the results of scientific research are compared with traditional technologies. The main attention in the analysis of scientific research is focused on the mechanism of influence of alloying elements of aluminum alloys coming to the surface, technological solutions to eliminate the use of toxic compounds in anodic oxidation and subsequent filling.

Keywords: aluminum, aluminum-lithium alloys, anodic oxidation, protective coatings, corrosion.

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

Алюминий занимает второе место после железа по объему использования его в мировой промышленности. Начиная с начала прошлого века, алюминий и его сплавы являются основным конструкционным материалом для изготовления планеров авиационной техники [1]. Химический состав и технологии изготовления алюминиевых сплавов, предназначенных для авиации, на протяжении прошедших десятилетий существенно преобразились, что позволило увеличить прочностные характеристики и коррозионную стойкость металла [2]. Основным трендом настоящего времени являются алюминий-литиевые сплавы. Еще в советское время академик И.Н. Фридляндер в своих трудах [3, 4] предсказал перспективность применения свариваемых алюминий-литиевых сплавов взамен традиционно применяющихся в конструкции самолета

с целью повышения его весовой эффективности, ресурса и надежности [5–7]. На протяжении последних десятилетий в России и зарубежных странах активно ведутся исследования в области разработки и освоения технологий изготовления полуфабрикатов из алюминий-литиевых сплавов.

В мировой авиационной отрасли совершен решительный переход на алюминий-литиевые сплавы [8, 9]. Признанные мировые лидеры гражданского авиастроения – компании Boeing и Airbus – за последние годы существенно расширили долю применения алюминий-литиевых сплавов в конструкции авиационной техники [10]. Данные материалы нашли применение в качестве обшивочных листов фюзеляжа, панелей крыла и в ряде элементов силового набора планера самолета.

Отечественными специалистами при разработке сплавов нового поколения с повышенными свойствами существенное внимание уделяется легированию металлами (Sc, Zr, In, Ce и др.), позволяющими модифицировать структуру материала. Однако изменение химического состава металлических материалов влияет не только на механические свойства, но и на коррозионную стойкость. Легирующие добавки в большинстве случаев являются активными катодами по отношению к алюминию и в коррозионной среде могут инициировать питтингообразование [11].

В настоящее время наиболее эффективным решением защиты от коррозии деталей из легких сплавов является формирование на поверхности неметаллического неорганического покрытия, которое существенно снижает риск возникновения коррозии и обеспечивает увеличение адгезии лакокрасочных материалов [12–14]. Формирование таких покрытий осуществляется за счет окислительно-восстановительной реакции, протекающей как при естественных условиях, так и принудительно инициируемой посредством наложения электрического тока [15–17]. Основываясь на этом, покрытия для алюминиевых сплавов делят на химические и электрохимические. Из них наиболее эффективным является электрохимическое покрытие, получаемое за счет анодного окисления металла в электролите. Данные электрохимические покрытия, в свою очередь, группируют по составам электролитов, в которых они были сформированы. В отечественной авиационной промышленности наиболее распространенным методом нанесения электрохимических покрытий является анодное оксидирование в сернокислотном электролите с последующим наполнением пор покрытий в растворах хроматов.

Иностранные авиастроительные компании, такие как Airbus, используют хромовокислотные электролиты для анодного оксидирования, которые имеют в 2 раза ниже защитную способность, однако их нанесение более технологично из-за отсутствия операции наполнения анодной пленки. Хромовокислотное анодное оксидирование нашло применение и в отечественной промышленности в качестве подготовки поверхности под склеивание высокопрочными клеями [18, 19]. Данные технологии хорошо отработаны на традиционных сплавах, применяемых в авиационной отрасли. В связи с ужесточением экологических норм производства и желанием конструкторов повысить весовую эффективность авиационной техники путем применения материалов с высокой удельной прочностью, таких как алюминий-литиевые сплавы, многими научными коллективами ведутся работы по адаптации традиционных технологий и по поиску новых технологических решений при анодном оксидировании алюминиевых и алюминий-литиевых сплавов, а также традиционных технологий нанесения покрытий [20–52].

В зарубежной научно-технической литературе наибольшее внимание уделяется многокомпонентным (комбинированным) электролитам для анодного оксидирования. Основу таких электролитов составляют серная и винная кислоты. Комбинация данных

кислот позволяет снизить образование дефектов по причине фазовой гетерогенности поверхности алюминиевых сплавов [20–25]. Однако существуют и альтернативные варианты электролитов, позволяющие формировать покрытия в щелочной среде [26].

При адаптации технологических процессов для новых алюминиевых сплавов, научными коллективами большое внимание уделяется влиянию фазовых составляющих сплава на свойства и структуру анодно-оксидных покрытий. В работе [27] рассмотрена проблема включений железа в алюминий-литиевый сплав, а также влияние фаз системы Al–Fe–Mn–Cu, содержащих высокую (>22%) (рис. 1, а) и низкую концентрацию (<5%) меди (рис. 1, б). Проведенный анализ структуры анодного покрытия образцов из сплава AA2099 позволил оценить влияние каждой из них. Видно, что в местах, где на поверхность выходит фаза, содержащая медь, формируется дефектное анодно-оксидное покрытие. Можно предположить, что высокое газовыделение в процессе анодного окисления на фазах, содержащих медь, приводит к частичному уносу оксидной пленки и не позволяет формироваться покрытию с плотной структурой. Одновременно с этим авторы отмечают, что области с содержанием меньшего количества меди оказывают более негативное влияние на структуру и защитную способность покрытия.

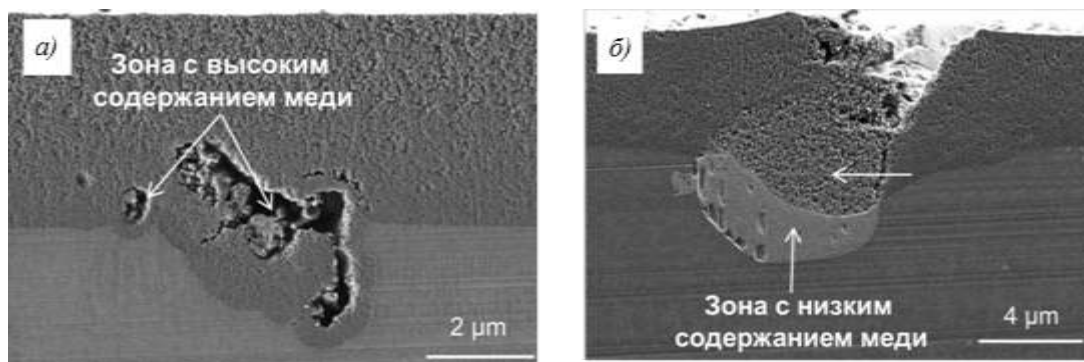


Рис. 1. Морфология поверхности образцов из сплава AA2099 после анодного оксидирования области фаз с высоким (а) и низким содержанием меди (б)

В процессе исследования влияния структуры сплава AA2297-T87 при различных уровнях напряжения в стандартном сернокислотном электролите выявлено, что фазы, содержащие незначительное количество меди, полностью растворяются в процессе оксидирования; фазы, содержащие среднее количество меди, частично растворяются и образуют дефекты; фазы, содержащие повышенное количество меди, не могут быть полностью растворены и переходят в оксидную пленку в виде оксида [28]. Растворение фаз сопровождается интенсивным выделением газов, что ведет к образованию в покрытии дефектов или отслоений (рис. 2).



Рис. 2. Структура анодно-оксидного покрытия:

а – дефект на месте растворения медь-содержащей фазы; б – отслоение покрытия; в – участок покрытия с высоким содержанием меди

В работе [29] предложено схематическое описание формирования дефектов в анодной пленке у содержащих медь фаз алюминий-литиевого сплава AA2099 (рис. 3). Руководствуясь результатами более ранних работ [30, 31], установлено, что распределение фаз, содержащих медь, неравномерное. Структурам сплавов, легированных медью, присуще наличие слоев, содержащих медь. Такие слои становятся более различимы при окислении алюминия [28, 32]. При накоплении критического объема меди в таких слоях начинается процесс окисления за счет подвода электролита через каналы анодной пленки (рис. 3, а). С течением времени в результате взаимодействия меди и электролита происходит образование пузырьков газа (рис. 3, б).

Далее мельчайшие пузырьки кислорода за счет диффузии в анодно-оксидную пленку коагулируют (рис. 3, в). Заполненная кислородом пустота ограничивает ионную миграцию, что приводит к уменьшению скорости окисления алюминиевого сплава, а, следовательно, и скорости роста покрытия. В дальнейшем происходит рост пузырька кислорода (рис. 3, г) внутри анодной пленки. При этом происходит трансформация слоя меди и скопление ионов меди непосредственно под образовавшимся пузырьком кислорода. На завершающей стадии образования дефекта происходит разрыв кислородного пузырька за счет избыточного внутреннего давления, сопровождающийся локальным разрушением анодного покрытия (рис. 3, д).

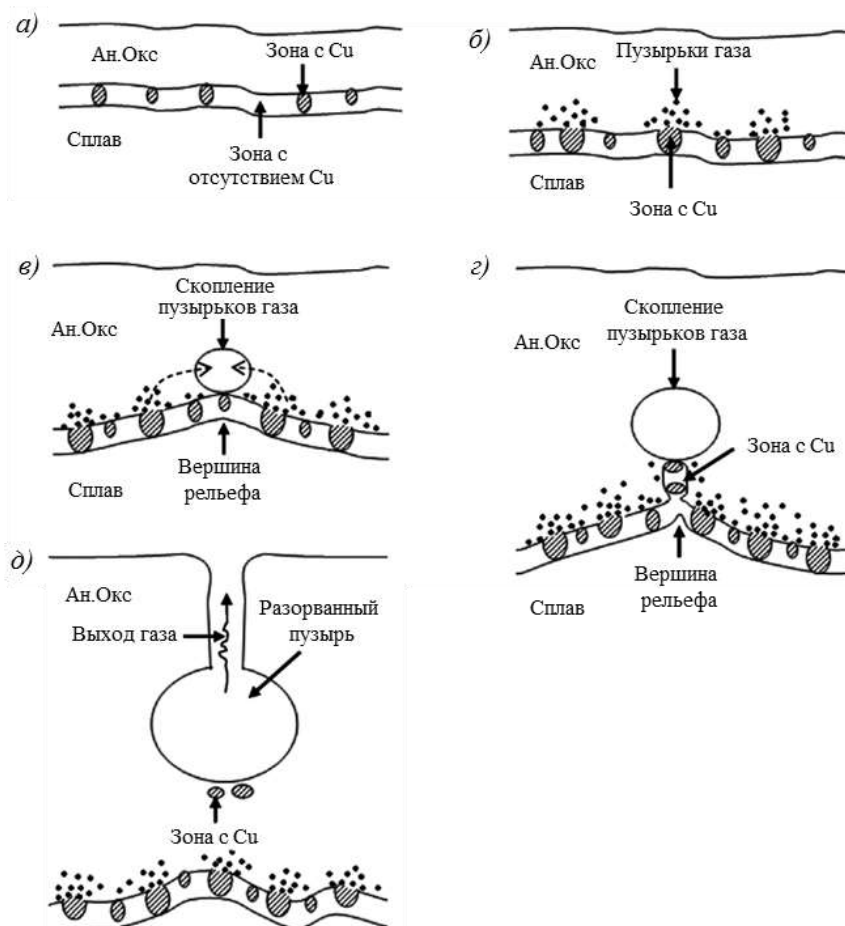


Рис. 3. Схематическая модель образования дефекта в анодно-оксидном покрытии:

а – образование нанослоя, обогащенного медью; б – окисление богатых медью наночастиц и образование пузырьков кислорода на границе раздела «анодное покрытие–сплав» с высоким содержанием меди; в – образование заполненной кислородом полости; г – рост полости, заполненной газообразным кислородом; д – разрыв, заполненного кислородом пузырька

Следует отметить, что помимо влияния фаз, содержащих медь, рассмотрено влияние фазы Al_3Zr . Данная фаза не вызывает появления разнородных дефектов в анодном покрытии (рис. 4) [33]. Авторы предполагают, что это связано со схожим электрохимическим потенциалом циркония и алюминия.

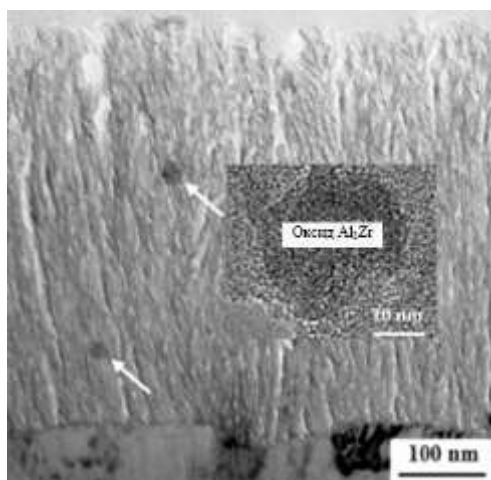


Рис. 4. Структура анодно-оксидного покрытия с окисленной фазой Al_3Zr

На основании полученных данных о влиянии фазового состава алюминий-литиевых сплавов на структуру и свойства анодно-оксидных покрытий авторами работы [34] рассмотрена возможность предварительной подготовки сплава перед анодным оксидированием путем щелочного травления с целью исключения негативного влияния фазового состава. Проведены сравнительные исследования влияния на свойства покрытия механической обработки и щелочного травления. По результатам исследований установлено, что такие фазы, как Al-Cu-Mn-Li или другие медьсодержащие фазы, растворяются при щелочном травлении за счет своей более высокой химической активности. Данный эффект позволяет формировать покрытия с меньшей пористостью, что существенно сказывается на защитных свойствах.

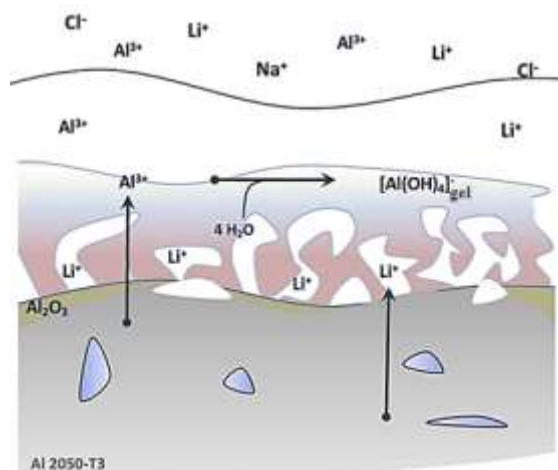


Рис. 5. Схематическая модель растворения сплава AA2050 в растворе щелочи

Проведенные исследования предварительной подготовки сплава AA2050, содержащего в своем составе литий и серебро, позволили установить, что при кратковременном травлении образцов в растворе щелочи снижается количество лития на поверхности [35]. Однако при длительном травлении на поверхности формируется гидроксидная пленка алюминия, которая, в свою очередь, существенно тормозит растворение

интерметаллидных фаз (рис. 5). Как и в предыдущих исследованиях авторов работы [36], при травлении наблюдается обогащение поверхности медью, которая также препятствует растворению фаз. Помимо этого, после длительного травления установлена необходимость в последующей обработке сплава в азотной кислоте для растворения меди и марганца, что делает электрохимический потенциал поверхности более однородным.

В более ранних работах [37] исследовано влияние трехступенчатой обработки в смеси азотной и плавиковой кислот с последующим травлением в щелочи и повторением обработки в кислотах. Установлено, что для образцов из сплавов 2024-T3, 6061-T6 и 7075-T6 на поверхности остается значительное количество меди, негативно влияющее на их коррозионную стойкость. Анализ химического состава поверхности после каждой обработки показал наличие не только гидроксида алюминия после щелочной обработки, но и гидроксида магния и цинка. Следует отметить, что введение в стандартный раствор азотной кислоты позволяет обеспечить вытравливание большего количества фазовых составляющих – в частности, кремния [38]. К сожалению, авторами не раскрыто влияние применения плавиковой кислоты на первоначальном этапе обработки, что не позволяет в полной мере оценить эффект от травления.

Тенденция по использованию комбинированных электролитов наблюдается не только для алюминиевых сплавов, содержащих литий. Так, проведены исследования влияния соли молибдена на свойства анодного покрытия на сплаве AA2024-T3 [39]. Сравнительный анализ образцов, обработанных при одних и тех же условиях в комбинированном электролите ($22,5 \text{ г/л } \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 100 \text{ г/л } \text{H}_2\text{SO}_4$) с добавлением натрия молибденовокислого при температуре 37°C , позволил установить, что присутствие молибдена существенно не изменило морфологию анодно-оксидного покрытия (рис. 6). Однако антикоррозионная защита в этом случае увеличивается в сравнении с обработкой в растворе винно-серной кислоты, что подтверждают измерения, полученные при электрохимическом исследовании, и результаты испытаний в камере солевого тумана (КСТ). Авторы утверждают, что достигли показателя $>336 \text{ ч}$ при экспозиции в КСТ до появления первых очагов коррозии. Это в 3,5 раза выше защитных свойств анодного оксидирования в винно-серном электролите. Данный результат достигнут без применения дополнительной обработки в виде наполнения пор.

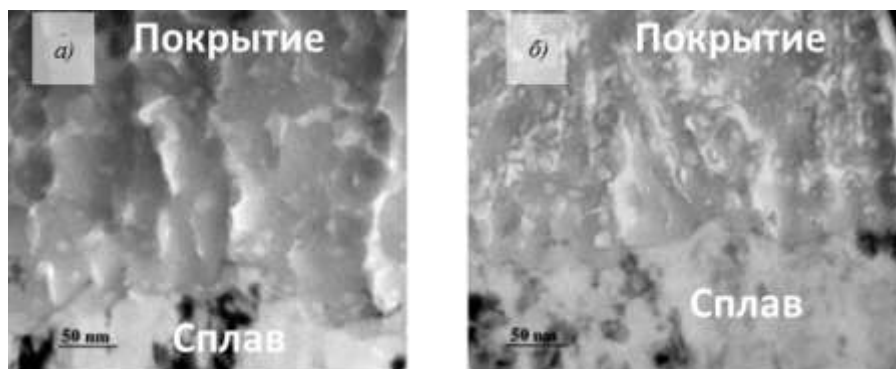


Рис. 6. Структура анодно-оксидного покрытия, сформированного в комбинированном электролите (а) и в комбинированном электролите, модифицированном молибденом (б)

Ввиду того, что технологии анодного оксидирования в комбинированных электролитах находятся на новой стадии развития, нет полного понимания механизма влияния винной или иных органических кислот на процесс анодного оксидирования и свойства формируемого покрытия.

Так, в работах [40, 41] рассматривается влияние винной кислоты при анодировании. Установлено, что для сплава AA2024 покрытие, сформированное с применением комбинированного состава (серная+винная кислоты), является более пористым по

сравнению с покрытием, полученным при традиционном сернокислотном анодном оксидировании. При исследовании влияния концентрации винной кислоты (80 и 150 г/л) [44], установлено, что добавление винной кислоты не приводит к существенному изменению электрических свойств защитного покрытия или его структуры. Однако более предпочтительно использовать концентрацию, близкую к 80 г/л.

В работе [42] приводится теоретическое обоснование влияния винной кислоты при анодном оксидировании алюминиевого сплава AA2024 в комбинированном электролите. Установлено, что при наполнении водой анодная пленка, сформированная в комбинированном электролите, имеет более высокие защитные свойства, чем стандартная сернокислотная. Данный факт авторы связывают с более интенсивным химическим взаимодействием анодной пленки с водой и последующим осаждением гидратированных ионов в каналах пор, что возможно за счет нахождения винной кислоты в порах и ее диссоциации. Одновременно с этим присутствующие ионы меди в поре или же мигрирующие внутри покрытия также вступают во взаимодействие с винной кислотой, образуя сложные комплексы.

В литературных научно-технических источниках также уделено внимание процессу твердого анодного оксидирования алюминий-литиевого сплава [43] в традиционном сернокислотном электролите. В работе [43] рассмотрено влияние температуры электролита, концентрации в электролите ионов алюминия и токового режима на свойства и структуру формируемого покрытия на сплаве системы Al–Cu–Li марки AA2099-T8. По результатам исследований установлено, что наиболее твердые покрытия формируются при отрицательной температуре электролита. Этот факт объясняется снижением химической активности электролита, что при высоких напряжениях тока не приводит к повышению пористости оксидного покрытия. Влияние температуры на толщину покрытия минимально. Толщина покрытия остается практически на одном уровне в температурном интервале от 0 до +4°C. Незначительно больше толщина покрытий при отрицательной температуре. Авторами предложена гипотеза, что увеличение толщины связано с нарушениями оксидной структуры из-за замедления кинетических процессов растворения и образования оксидов. Однако данная гипотеза противоречит приведенным данным в статье. Авторами не учтен факт об изменении реакционной способности сернокислотного электролита при низких температурах, что тормозит процесс травления формируемой оксидной пленки. Авторами подтверждено, что наличие ионов алюминия в электролите позволяет формировать покрытия с большей твердостью и меньшей пористостью. Оптимальное значение составляет 5 г/л. Увеличение концентрации ионов алюминия в электролите ведет к снижению электропроводности раствора вследствие образования комплексных солей [44] и, как следствие, к ухудшению свойств покрытия.

Проведенные исследования влияния импульсного тока отчасти не согласуются с результатом, полученным ранее на традиционных алюминиевых сплавах [45]. Так, наблюдается ухудшение структуры покрытия (наличие трещин и отслоений). При использовании традиционного режима с выпрямленным током столь значительных дефектов не наблюдается. Можно предположить, что возникновение трещин и других дефектов связано с чрезвычайно высокой химической активностью лития и фаз, его содержащих.

Помимо исследования влияния состава электролита, ведутся работы по поиску оптимальных технологических режимов. В работе [46] исследовано влияние температуры анодирования и концентрации винной кислоты на морфологию и защитные свойства анодных пленок на образцах из алюминий-литиевого сплава AA2099-T8. Температурный диапазон электролита во время исследований составил 22–47°C. Установлено, что при содержании винной кислоты на уровне с 80 г/л и температуре раствора 42°C формируется покрытие с наилучшими коррозионными свойствами. Превышение данной температуры приводит к незначительному ухудшению показателей. Использование более низких температур приводит к неравномерному росту покрытия и неравномерной структуре, что ухудшает защитные свойства.

Следует отметить, что наряду с поиском оптимальных технологических режимов и соотношения компонентов электролитов анодного оксидирования ведутся работы по разработке растворов наполнения покрытий, полученных методом анодного оксидирования. В работе [47] показана возможность использования раствора наполнения ионами трехвалентного хрома. Проведенные исследования на сплавах AA7075-T6 и AA2024-T3 показали, что использование раствора состава 4 г/л $\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_2 + 0,4$ г/л $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 20$ мкл 0,5 н. раствора NaOH при температуре 25°C в течение 10 мин позволяет увеличить в 3,5 раза защитную способность анодно-оксидного покрытия. Достигнут результат: 336 ч при экспозиции в КСТ без коррозионных поражений.

К сожалению, снижение концентрации ионов хрома более чем в 10 раз в растворе и переход на менее токсичные ингибирующие соединения не решают проблемы применения и утилизации растворов наполнения с хроматами, поэтому многие научные работы направлены на поиск альтернативных вариантов растворов наполнения, полностью исключающих применение соединений хрома.

В работе [48] исследовали модифицирование анодно-оксидного покрытия в растворах, содержащих церий. В качестве образцов использовали алюминиевый сплав AA7075-T6 и два типа анодного оксидирования – с винной кислотой и без. Процесс наполнения осуществляли в растворе нитрата церия (3,5 г/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) и перекиси водорода (3 г/л H_2O_2). По результатам исследований структуры покрытия установлено, что применение комбинированного электролита позволяет получить пленку с лучшим насыщением церием, чем в стандартном сернокислотном электролите. Образцы, анодно-оксидированные в комбинированном электролите, продемонстрировали заметно улучшенную коррозионную стойкость по сравнению с образцами, анодированными только в серной кислоте.

Авторами работы [49] рассмотрен вариант антикоррозионной защиты с использованием гидроксидных пленок поверх анодного оксидирования. Материалом для исследования выбран алюминиевый сплав AA2024, анодированный в комбинированном электролите состава 80 г/л $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 100$ г/л H_2SO_4 при температуре 37°C и напряжении 14 В в течение 25 мин. Дополнительное модифицирование поверхности осуществляли с использованием двух растворов азотных (48 г/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 48$ г/л NH_4NO_3) или ванадиевых солей (12,5 г/л NaVO_3). При испытаниях в КСТ после 168 ч наблюдалась сильная питтинговая коррозия у образцов, обработанных в кипящей воде в течение 30 мин. При использовании раствора азотных солей количество питтинговых поражений меньше, а применение раствора ванадата натрия позволило получить максимальную защитную способность – только после 600 ч появилось некоторое обесцвечивание поверхности, а коррозионные поражения отсутствовали.

Существуют и более интересные решения по модифицированию процесса анодного оксидирования. Предложен вариант использования золь-гель пленки [50]. Для формирования таких пленок использовали растворы на основе тетраэтоксисилана, этанола и дистиллированной воды. Установлено, что защитные свойства анодно-оксидного покрытия при такой обработке увеличиваются. После испытаний в КСТ при длительной выдержке (>332 ч) коррозионные поражения отсутствуют.

Следует отметить применение и других растворов наполнения с солями металлов переходной группы, таких как молибден [51, 52]. Применение данных молибдатов благоприятно сказывается при введении в раствор анодного оксидирования и при использовании в качестве модифицирующей обработки. В работе [52] представлены результаты использования таких растворов. Так, уплотнение пленки образцов происходило путем погружения анодированного образца в ванну, содержащую перманганат калия (9,5 г/л), молибдат натрия (5 г/л) и нитрат лития (4 г/л), при температуре $78 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение ~30 мин. По результатам коррозионных испытаний установлено, что после 1000 ч в КСТ продукты коррозии на образцах отсутствуют.

Заключения

Наличие достаточно большого объема опубликованных исследований по такому известному и широко распространенному процессу, как анодное оксидирование алюминиевых сплавов, показывает актуальность исследований в данной области. Наблюдается заметный интерес исследователей к адаптации стандартной технологии анодного оксидирования применительно к литийсодержащим сплавам.

Исследования ведутся практически во всех аспектах технологии анодного оксидирования, таких как подготовка поверхности сплавов, составы электролитов анодного оксидирования и наполнения, технологические режимы оксидирования.

Основным трендом последнего десятилетия стал поиск альтернативных вариантов составов электролитов анодного оксидирования взамен хромовокислотного электролита. Установлено, что комбинированные электролиты на основе серной кислоты и органических кислот позволяют обеспечить тот же уровень свойств защитного покрытия на алюминиевых и алюминий-литиевых сплавах при удовлетворении жестких экологических норм.

Отдельно следует отметить, что вопросу модифицирования анодно-оксидного покрытия посвящено наибольшее количество публикаций. Одним из перспективных направлений считается разработка растворов на основе солей переходных металлов, таких как молибден. Однако предлагаемые способы обработки и концентрации растворов разнообразны и требуют систематизации.

В работах большое внимание уделено снижению влияния фазового состава непосредственно в процессе анодного оксидирования, однако в исследованиях не отражены возможности предварительной подготовки поверхности алюминиевых сплавов. Используются стандартные технологии травления в щелочном растворе с последующей обработкой в азотной кислоте. Совершенствование данного процесса с целью снижения химической гетерогенности поверхности и, как следствие, возможного уменьшения объемных дефектов покрытий является довольно актуальной задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. №8. С. 86–91.
2. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В., Хохлатова Л.Б., Зайцев Д.В. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // Технология легких сплавов. 2016. №3. С. 7–17.
3. Фридляндер И.Н., Дриц А.М., Вовнянко А.Г. Новые алюминиевые сплавы для ответственных силовых конструкций самолетов // Авиационная промышленность. 1985. №6. С. 56–58.
4. Шалин Р.Е., Фридляндер И.Н., Лещинер Л.Н., Бутусова И.В., Кузнецова Н.Б. Алюминиевые сплавы для пассажирских самолетов // Авиационная промышленность. 1988. №6. С. 88–89.
5. Фридляндер И.Н., Лещинер Л.Н., Сандлер В.С., Латушкина Л.В., Воробьев О.И., Никольская Т.И. Структура и свойства сплавов системы Al–Cu–Mg–Li // Авиационная промышленность. 1986. №8. С. 59–61.
6. Фридляндер И.Н., Грушко О.Е., Антипов В.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Алюминий-литиевые сплавы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №8. С. 22–27.
7. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Козлова О.Ю., Пантелеев М.Д., Осипов Н.Н., Клычев А.В. Технологические особенности изготовления деталей из алюминий-литиевого сплава 1441 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №10 (70). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-17-26.
8. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
9. Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.

10. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г. Слоистые алюмокомпозиты СИАЛ-1441 и сотрудничество с Airbus и TU Delft // Цветные металлы. 2013. №9. С. 50–53.
11. Кутырев А.Е., Чесноков Д.В., Антипов В.В., Вдовин А.И. Разработка раствора для нанесения коррозионных поражений на алюминиевых сплавах в гальваностатическом режиме // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №9 (69). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-105-118.
12. Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г., Кулюшина Н.В., Манченко В.А. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. №1 (54). С. 23–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
13. Павловская Т.Г., Волков И.А., Козлов И.А., Наприенко С.А. Экологически улучшенная технология обработки поверхности алюминиевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7 (43). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-2-2.
14. Антипов В.В., Петрова А.П., Козлов И.А., Фомина М.А., Волков И.А. Влияние технологических нагревов и способов подготовки поверхности под склеивание на механические свойства алюминиевой фольги из сплава АМг2Н // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №7 (67). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-10-24.
15. Способ получения покрытия на алюминиевых сплавах: пат. 2547983 Рос. Федерация; заявл. 14.04.14; опубл. 10.04.15.
16. Антипов В.В., Чесноков Д.В., Козлов И.А., Волков И.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности алюминиевого сплава В-1469 перед применением в составе слоистого гибридного материала // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №4 (64). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-59-65.
17. Раствор для уплотнения анодно-окисного покрытия алюминиевых сплавов: пат. 2447201 Рос. Федерация; заявл. 05.04.11; опубл. 10.04.12.
18. Harscoet E., Froelich D. Use of LCA to evaluate the environmental benefits of substituting chromic acid anodizing (CAA) // Journal of Cleaner Production. 2007. No. 16. P. 1294–1305.
19. Козлов И.А., Павловская Т.Г., Захаров К.Е., Волков И.А. Экологически улучшенные технологии подготовки поверхности алюминиевых сплавов // Адгезионные материалы: сб. докл. науч.-технич. конф. М.: ВИАМ, 2016. С. 13.
20. Chakravarthy V., Canulescu S., Shabadi R. et al. Structure of anodized Al–Zr sputter deposited coatings and effect on optical appearance // Applied Surface Science. 2014. No. 317. P. 1113–1124.
21. Zahavi J., Zangvil A., Metzger M. Structure and stability of anodic films formed on aluminum containing dispersed Al_3Fe phase // Journal of The Electrochemical Society. 1978. No. 125. P. 438–444.
22. Mukhopadhyay A.K., Sharma A.K. Influence of Fe-bearing particles and nature of electrolyte on the hard anodizing behaviour of AA7075 extrusion products // Surface and Coatings Technology. 1997. No. 92 (3). P. 212–220.
23. Mukhopadhyay A.K. On the nature of the Fe-bearing particles influencing hard anodizing behavior of AA7075 extrusion products // Metallurgical and Materials Transactions. 1998. No. 29 (3). P. 979–987.
24. Fratila-Apachitei L.E., Terryn H., Skeldon P. et al. Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers // Electrochimica Acta. 2004. No. 49 (7). P. 1127–1140.
25. Iglesias-Rubianes L., Garcia-Vergara S.J., Skeldon P. et al. Cyclic oxidation processes during anodizing of Al–Cu alloys // Electrochimica Acta. 2007. No. 52 (24). P. 7148–7157.
26. Kikuchia T., Kunimoto K., Ikeda H. Fabrication of anodic porous alumina via galvanostatic anodizing in alkaline sodium tetraborate solution and their morphology // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2019. Vol. 846. P. 113–152.
27. Wu H., Ma Y., Huang W. et al. Effect of Iron-Containing Intermetallic Particles on Film Structure and Corrosion Resistance of Anodized AA2099 Alloy // Journal of the Electrochemical Society. 2018. Vol. 165 (9). P. 573–581.
28. Liu J., Rong G., Cen S. et al. Dissolution Behavior of Intermetallic Particles in AA2297-T87 during Anodizing in Adipic-Sulfuric Acid // Journal of the Electrochemical Society. 2018. No. 165 (16). P. C980–C990.
29. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Anodic film growth on Al–Li–Cu alloy AA2099-T8 // Electrochimica Acta. 2012. No. 80. P. 148–159.

30. Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C. et al. Effects of alloying elements in anodizing of aluminium // *Philosophical Magazine*. 1997. No. 76. P. 729–738.
31. Bailey P., Skeldon P., Noakes T.C.Q. et al. Composition and structure of enriched alloy layers in filmed Al alloys studied by medium-energy ion scattering // *Surface and Interface Analysis*. 2001. No. 31. P. 480–488.
32. Shimizu K., Brown G.M., Kobayashi K. et al. Anodising as pre-treatment before organic coating of extruded and cast aluminium alloys // *Corrosion Science*. 1998. No. 40 (7). P. 1049–1055.
33. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy // *Corrosion Science*. 2011. No. 53. P. 4141–4151.
34. Ma Y., Zhou X., Thompson G.E. et al. Microstructural Modification Arising from Alkaline Etching and Its Effect on Anodizing Behavior of Al–Li–Cu Alloy // *Journal of the Electrochemical Society*. 2013. No. 160. P. 111–118.
35. Gharbia O., Birbilis N., Oglea K. Li reactivity during the surface pretreatment of Al–Li alloy AA2050-T3 // *Electrochimica Acta*. 2017. No. 243. P. 207–219.
36. Gharbi O., Birbilis N., Ogle K. In-Situ Monitoring of Alloy Dissolution and Residual Film Formation during the Pretreatment of Al-Alloy AA2024-T3 // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. No. 163 (5). P. 240–251.
37. Nelson K.J.H., Hughes A.E., Taylor R.J. et al. Characterisation of aluminium alloys after HNO_3/HF – NaOH – HNO_3/HF pretreatment // *Materials Science and Technology*. 2001. No. 17 (10). P. 1211–1221.
38. Hughes A.E., Theodossiou G., Elliott S. et al. Study of deoxidation of 2024-T3 with various acids // *Materials Science and Technology*. 2001. No. 17 (12). P. 1642–1652.
39. García-Rubio M., Ocón P., Climent-Font A. Influence of molybdate species on the tartaric acid/sulphuric acid anodic films grown on AA2024-T3 aerospace alloy // *Corrosion Science*. 2009. No. 51. P. 2034–2042.
40. Marzocchi V., Iglesias-Rubianes L., Thompson G.E., Bellucci F. The influence of tartaric acid additions on the anodizing behaviour of AA2024-T3 alloy in sulphuric acid // *Corrosion Science*. 2009. No. 25. P. 461–473.
41. Curioni M., Skeldon P., Koroleva E. et al. Role of tartaric acid on the anodizing and corrosion behavior of a 2024-T3 aluminum alloy // *Journal of the Electrochemical*. 2009. No. 156. P. 147–153.
42. Arenas M.A., Conde A., de Damborenea J.J. Effect of acid traces on hydrothermal sealing of anodising layers on 2024 aluminium alloy // *Electrochimica Acta*. 2010. No. 55. P. 8704–8708.
43. Bononi M., Conte M., Giovanardi R., Bozza A. Hard anodizing of AA2099-T8 aluminum lithium copper alloy: Influence of electric cycle, electrolytic bath composition and temperature // *Surface & Coatings Technology*. 2017. Vol. 325. P. 627–635.
44. Sposito G. *The Environmental Chemistry of Aluminum*/ CRC Press, 1995. 480 p.
45. Bozza A., Giovanardi R., Manfredini T., Mattioli P. Pulsed current effect on hard anodizing process of 7075-T6 aluminium alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2015. No. 270. P. 139–144.
46. Ma Y., Zhou X., Liao Y. et al. Effect of anodizing parameters on film morphology and corrosion resistance of AA2099 // *Journal of the Electrochemical Society*. 2016. No. 163 (7). P. 369–376.
47. Pearlstein F., Agarwala V.S. Trivalent Chromium Solutions for Applying Chemical Conversion Coatings to Aluminum Alloys or for Sealing Anodized Aluminum // *Surface and Coatings Technology*. 1994. No. 81 (7). P. 50–55.
48. Gordovskaya I.V., Hashimoto T., Walton J. Development of Cerium-Rich Layers on Anodic Films Formed on Pure Aluminium and AA7075-T6 Alloy // *Journal of The Electrochemical Society*. 2014. No. 161 (14). P. 601–606.
49. Kuznetsov B., Serdechnova M., Tedim J. Sealing of tartaric sulfuric (TSA) anodized AA2024 with nanostructured LDH layers // *RSC Advanced*. 2016. No. 6. P. 13942–13952.
50. Capelossi V.R., Poelman M., Recloux I. et al. Corrosion protection of clad 2024 aluminum alloy anodized in tartaric-sulfuric acid bath and protected with hybrid sol–gel coating // *Electrochimica Acta*. 2014. No. 124. P. 69–79.
51. Balaraju J.N., Srinivasan A., Yoganandan G. Effect of Mn/Mo incorporated oxide layer on the corrosion behavior of AA2024 alloy // *Corrosion Science*. 2011. No. 53. P. 4084–4092.
52. Yoganandan G., Balaraju J.N., Christopher H.C. et al. Electrochemical and long term corrosion behavior of Mn and Mo oxyanions sealed anodic oxide surface developed on aerospace aluminum alloy (AA2024) // *Surface & Coatings Technology*. 2016. No. 288. P. 115–125.

УДК 669.017

А.В. Алексеев¹, Г.Ю. Растегаева¹, Т.Н. Пахомкина¹, М.Г. Размахов¹**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ, УГЛЕРОДА, АЗОТА И КИСЛОРОДА
В СПЛАВАХ СИСТЕМ Ce-Fe-Co-B И Gd-Fe-Co-B**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-90-97

Проведен анализ сплавов систем Ce-Fe-Co-B и Gd-Fe-Co-B на содержание газообразующих примесей. Содержания серы и углерода определено методом сжигания в индукционной печи газоанализатора CS-444 фирмы Лесо с последующим детектированием в инфракрасной ячейке спектрометра, а для определения кислорода и азота использовали метод восстановительного плавления в токе инертного газа-носителя с последующим детектированием кислорода в инфракрасной ячейке и азота в кондуктометрической ячейке газоанализатора TC-600 фирмы Лесо. Для полного извлечения определяемых элементов использованы различные катализаторы (вольфрам с оловом, оксид ванадия, медная стружка) и выбран наиболее подходящий из них.

Ключевые слова: магнитные материалы, определение кислорода, определение азота, определение серы, определение углерода, метод инфракрасно-абсорбционной спектроскопии.

A.V. Alekseev¹, G.Yu. Rastegaeva¹, T.N. Pahomkina¹, M.G. Razmahov¹**DETERMINATION SULFUR, CARBON, NITROGEN AND OXYGEN
IN ALLOYS OF SYSTEM Co-Fe-Co-B AND Gd-Fe-Co-B**

In this paper, the alloys of Ce-Fe-Co-B and Gd-Fe-Co-B systems were analyzed for the content of gas-forming impurities. The sulfur and carbon content was determined by combustion in the induction furnace of the Leco CS-444 gas analyzer with subsequent detection in the infrared cell of the spectrometer, and for the determination of oxygen and nitrogen, the method of reducing melting in the inert carrier gas current was used, followed by detection of oxygen in the infrared cell and nitrogen in the conductometric cell of the Leco TC-600 gas analyzer. For the complete extraction of the elements to be determined, various catalysts were used – tungsten with tin, vanadium oxide, copper chips and the most suitable one was chosen.

Keywords: magnetic material, oxygen determination, nitrogen determination, sulfur determination, carbon determination, infrared absorption spectroscopy method.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Разработка современных навигационных приборов предполагает повышение требований к эксплуатационным характеристикам используемых в конструкции функциональных материалов. В динамически настраиваемых гироскопах используют постоянные магниты типа Sm₂Co₁₇ с низким температурным коэффициентом индукции (ТКИ) марок КСДГ-25 и КСГЭ-26, однако за последнее время в научной литературе исследований по повышению свойств этих материалов не публиковалось [1–4]. Перспективными материалами для навигационной техники считаются магниты системы РЗМ-Fe-Co-B с ТКИ близким к нулю [5–7]:

Магнит	ТКИ, %/°C
Системы РЗМ–Fe–Co–B (в интервале температур $-60 \div +80^{\circ}\text{C}$)	-0,0005
Марки КСДГ-25 ($-60 \div +120^{\circ}\text{C}$)	-0,01
Марки КСЭГД-27 ($20-80^{\circ}\text{C}$)	-0,005

Негативное воздействие как на магнитные свойства, так и на их температурную стабильность могут оказать такие примеси, как сера, углерод, кислород и азот [8, 9]. Повышенное содержание этих элементов может свидетельствовать о нарушении технологического процесса изготовления магнитов либо о некачественных шихтовых материалах. Точный контроль содержания примесей в магнитах является актуальной и важной задачей.

Серу в различных сплавах возможно определять методом йодометрического титрования, при котором навеска пробы сжигается, диоксид серы поглощается водой, добавляется избыток йодистого калия и далее раствор титруют тиосульфатом натрия [10].

Потенциометрический метод применим для определения углерода. Навеску пробы также сжигают, хлорид бария поглощает образовавшийся оксид углерода и при этом происходит изменение pH раствора, степень изменения устанавливается титрованием гидратом оксида бария (вступающим в реакцию с оксидом углерода), по расходу которого рассчитывается содержание углерода [11].

Содержание кислорода определяют путем нагрева пробы в токе сухого водорода и при определении массы паров воды (образующихся в результате реакции определяемого кислорода с водородом) с помощью поглощения ее (воды) метанолом, с последующим титрованием реактивом Карла Фишера. Полученное значение массы паров воды пересчитывают на содержание кислорода (так как весь кислород, содержащийся в пробе, вступил в реакцию с водородом с образованием воды) [12].

Азот определяют спектрофотометрическим методом. Проба растворяется в кислотах, далее образующиеся аммонийные соли взаимодействуют с гидроксидом натрия. Выделившийся аммиак конденсируется и его содержание определяют в спектрофотометре с применением реактива Нesslera [13].

Все вышеописанные методики чрезвычайно трудоемки, длительны и требуют использования большого количества различных реактивов и оборудования. В настоящее время для определения серы и углерода в различных объектах применяется метод сжигания навески пробы в индукционной печи газоанализатора с последующим детектированием в инфракрасной ячейке спектрометра, а для определения азота и кислорода используется восстановительное плавление в вакууме или в потоке инертного газа-носителя (под методами понимаются общие принципы и тип оборудования, которые используются для анализа независимо от вида объекта анализа, а методикой является точное описание последовательности действий для анализа конкретного объекта). Данные методы значительно упрощают процесс проведения анализа и позволяют получать точные результаты в широком диапазоне определяемых концентраций. При проведении анализа данными методами также необходимо выполнить подбор катализаторов, ускоряющих процесс горения пробы и таким образом повышающих аналитический сигнал, т. е. сигнал прибора, значение которого прямо пропорционально содержанию определяемых элементов в пробе [14, 15].

Целью данной работы являлся подбор составов катализатора и массы навески пробы для определения серы, углерода, кислорода и азота в сплавах систем Ce–Fe–Co–B и Gd–Fe–Co–B методом сжигания навески пробы в индукционной печи газоанализатора с последующим детектированием в инфракрасной ячейке спектрометра.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 11.1. «Термостабильные магнитотвердые материалы и математические модели расчета их

температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Анализ сплавов систем Ce–Fe–Co–B и Gd–Fe–Co–B на содержание серы и углерода проводили с помощью газоанализатора CS-444 фирмы Leco (США). В инфракрасной ячейке происходило формирование аналитического сигнала (пары оксидов серы и углерода попадали в ячейку, где в инфракрасной области спектра происходило поглощение части излучения и далее рассчитывалась оптическая плотность, являющаяся аналитическим сигналом), прямо пропорционально зависящего от концентрации серы и углерода. Для максимизации данного сигнала, а также стабильности работы прибора произведена его предварительная настройка – выбраны следующие параметры: время задержки сигнала, мощность печи, уровень компаратора, продолжительность продувки прибора перед анализом.

Пробу сплава системы РЗМ–Fe–Co–B сжигали в керамическом тигле, который предварительно подвергали нагреву при температуре $>1000^{\circ}\text{C}$ в муфельной печи для уменьшения фонового сигнала от остаточного содержания серы и углерода. Перед проведением анализа тигли помещали в эксикатор и вынимали только непосредственно перед помещением в прибор для максимального уменьшения времени нахождения тигля на открытом воздухе.

Необходимо также учитывать содержание серы и углерода в катализаторах и стараться использовать катализатор с минимальными значениями определяемых элементов, проводя предварительный холостой анализ. Для проведения анализа применяли катализаторы, поставляемые фирмой Leco и содержащие определяемые примеси в минимальных количествах. Применение холостой пробы (пробы, содержащей катализатор без образца, значения содержания примесей в которой далее вычитаются из значений для анализируемых образцов) также исключает вклад катализатора в конечный результат анализа.

В ходе выполнения работы установлена возможность использования следующих катализаторов: оксида ванадия (V_2O_5), медной стружки (Cu), вольфрама с оловом (LECOCELPHR 502-173), никеля (NiBASKETS 502-344) – в скобках приведены торговые названия катализаторов, поставляемые фирмой Leco [14].

Анализ сплавов систем Ce–Fe–Co–B и Gd–Fe–Co–B на содержание кислорода и азота проводили с помощью газоанализатора TC-600 фирмы Leco (США). Нагрев образца происходил в индукционной печи, в результате чего кислород, содержащийся в материале пробы, вступал в реакцию с углеродом графитового тигля с образованием оксида углерода, который далее, при попадании в инфракрасную ячейку, определяли по вышеописанному принципу. Для достижения максимума аналитического сигнала и стабилизации его значения выбраны следующие параметры: время задержки сигнала, мощность печи, цикл дегазирования, уровень компаратора, ток дегазирования, задержка интегрирования, продолжительность продувки прибора перед анализом.

Как и в случае с анализом на содержание серы и углерода, для успешного определения азота и кислорода необходимо выполнить подбор катализатора, обеспечивающего полноту сгорания и выделения искомых элементов. Никель (NiBASKETS 502-344) и вольфрам с оловом (LECOCELPHR 502-173) являются наиболее часто используемыми веществами, упрощающими проведение анализа при определении азота и кислорода [15].

Для анализа выбрали по два экспериментальных образца (маркировки проб 1 и 2) из сплавов систем Ce–Fe–Co–B и Gd–Fe–Co–B.

Результаты и обсуждение

Определение серы и углерода в сплаве системы Ce–Fe–Co–B

Результаты определения серы и углерода в двух образцах сплава системы Ce–Fe–Co–B представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты определения серы и углерода в сплаве системы Ce–Fe–Co–B
с использованием различных типов катализаторов**

Катализатор	Масса навески, г		Содержание, % (по массе)			
			серы		углерода	
	в экспериментальных пробах					
	1	2	1	2	1	2
Без катализатора	0,121	0,117	Нет сигнала*	Нет сигнала	Нет сигнала	Нет сигнала
	0,205	0,209	То же	То же	То же	То же
	0,307	0,321	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,412	0,408	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,517	0,508	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,620	0,611	-«-	-«-	-«-	-«-
Cu	0,121	0,115	0,0017	0,0015	-«-	-«-
	0,213	0,213	0,0017	0,0020	-«-	-«-
	0,305	0,304	0,0019	0,0023	-«-	-«-
	0,417	0,411	0,0024	0,0023	-«-	-«-
	0,517	0,513	0,0022	0,0025	-«-	-«-
	0,610	0,600	0,0023	0,0024	-«-	-«-
Среднее значение			0,0020	0,0022	—	—
V ₂ O ₅	0,102	0,108	0,0006	0,0004	Нет сигнала	Нет сигнала
	0,206	0,217	0,0007	0,0003	То же	То же
	0,301	0,313	0,0018	0,0012	-«-	-«-
	0,413	0,408	0,0011	0,0012	-«-	-«-
	0,512	0,515	0,0014	0,0011	-«-	-«-
	0,618	0,604	0,0011	0,0013	-«-	-«-
Среднее значение			0,0011	0,0009	—	—
LECOCELLHP	0,103	0,118	0,0023	0,0023	0,021	0,020
	0,212	0,206	0,0023	0,0025	0,022	0,019
	0,318	0,311	0,0025	0,0024	0,020	0,021
	0,404	0,407	0,0024	0,0025	0,021	0,020
	0,513	0,505	0,0025	0,0023	0,021	0,023
	0,621	0,620	0,0022	0,0024	0,023	0,021
Среднее значение			0,0024	0,0024	0,021	0,021
NiBASKETS	0,108	0,113	0,0015	0,0015	0,010	0,014
	0,219	0,212	0,0017	0,0018	0,012	0,015
	0,308	0,304	0,0011	0,0013	0,011	0,013
	0,412	0,413	0,0010	0,0011	0,010	0,014
	0,514	0,517	0,0011	0,0010	0,015	0,015
	0,602	0,606	0,0010	0,0010	0,014	0,013
Среднее значение			0,0012	0,0013	0,012	0,014

* Здесь и далее – «Нет сигнала» обозначает отсутствие аналитического сигнала прибора вследствие неполного сгорания пробы в тигле.

Без использования катализатора сжигание образца происходит не в полном объеме и, как следствие, сера и углерод не выделяются. При использовании меди (Cu) и оксида ванадия (V₂O₅) в качестве катализатора происходит выделением только серы, причем значения содержаний низки (по сравнению с другими катализаторами), что также свидетельствует о неполном сгорании образца. В присутствии двух других катализаторов выделяются оба определяемых элемента, однако содержания серы и углерода имеют большие значения при использовании катализатора LECOCELLHP, чем

при использовании катализатора NiBASKETS. При этом разброс полученных значений меньше, что свидетельствует о полном извлечении серы и углерода из проб и, как следствие, точном проведении определения искоемых элементов. Значения содержаний серы и углерода для разных масс навески совпадают, что также свидетельствует в пользу применения соединения LECOCELPHR в качестве катализатора. При этом надо учитывать, что данные катализаторы содержат минимальные количества углерода и серы, а также использование холостой пробы (пробы с катализатором, но без образца) полностью исключает вклад содержащихся в них примесей в конечные результаты анализа.

Таким образом, при определении серы и углерода в сплаве системы Ce–Fe–Co–B необходимо использовать катализатор LECOCELPHR.

Определение углерода и серы в сплаве системы Gd–Fe–Co–B

Результаты определения серы и углерода в двух образцах сплава системы Gd–Fe–Co–B представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения углерода и серы в сплаве системы Gd–Fe–Co–B с использованием различных типов катализаторов

Катализатор	Масса навески, г		Содержание, % (по массе)			
			серы		углерода	
	в экспериментальных пробах					
	1	2	1	2	1	2
Без катализатора	0,116	0,129	Нет сигнала	Нет сигнала	Нет сигнала	Нет сигнала
	0,214	0,213	То же	То же	То же	То же
	0,312	0,314	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,425	0,417	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,506	0,502	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,613	0,603	-«-	-«-	-«-	-«-
Cu	0,107	0,127	0,0014	0,0017	-«-	-«-
	0,205	0,215	0,0014	0,0020	-«-	-«-
	0,324	0,303	0,0016	0,0020	-«-	-«-
	0,408	0,407	0,0020	0,0021	-«-	-«-
	0,516	0,517	0,0021	0,0025	-«-	-«-
	0,608	0,608	0,0022	0,0023	-«-	-«-
Среднее значение			0,0018	0,0021	—	—
V ₂ O ₅	0,103	0,112	0,0007	0,0006	Нет сигнала	Нет сигнала
	0,214	0,211	0,0005	0,0008	То же	То же
	0,305	0,323	0,0010	0,0010	-«-	-«-
	0,405	0,417	0,0011	0,0011	-«-	-«-
	0,527	0,514	0,0013	0,0011	-«-	-«-
	0,613	0,604	0,0012	0,0012	-«-	-«-
Среднее значение			0,0010	0,0009	—	—
LECOCELIHP	0,109	0,113	0,0035	0,0034	0,024	0,022
	0,207	0,208	0,0035	0,0033	0,021	0,022
	0,315	0,304	0,0033	0,0033	0,021	0,024
	0,414	0,417	0,0034	0,0035	0,022	0,022
	0,537	0,528	0,0035	0,0035	0,023	0,023
	0,608	0,611	0,0035	0,0034	0,022	0,023
Среднее значение			0,0035	0,0034	0,022	0,023
NiBASKETS	0,116	0,107	0,0015	0,0015	0,018	0,019
	0,213	0,214	0,0011	0,0018	0,012	0,015
	0,307	0,327	0,0013	0,0019	0,015	0,018
	0,409	0,412	0,0014	0,0010	0,018	0,019
	0,506	0,514	0,0011	0,0011	0,012	0,014
	0,618	0,607	0,0015	0,0015	0,014	0,014
Среднее значение			0,0013	0,0015	0,015	0,017

При определении серы и углерода в сплаве системы Gd–Fe–Co–B, также как и при анализе сплава системы Ce–Fe–Co–B, наиболее подходящим является использование катализатора LECOCELPHP.

Определение азота и кислорода в сплаве системы Ce–Fe–Co–B

Результаты определения азота и кислорода в двух образцах сплава системы Ce–Fe–Co–B представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения азота и кислорода в сплаве системы Ce–Fe–Co–B с использованием различных типов катализаторов

Катализатор	Масса навески, г		Содержание, % (по массе)			
			азота		кислорода	
	в экспериментальных пробах					
	1	2	1	2	1	2
Без катализатора	0,131	0,132	Нет сигнала	Нет сигнала	Нет сигнала	Нет сигнала
	0,202	0,201	То же	То же	То же	То же
	0,342	0,345	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,435	0,424	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,571	0,503	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,627	0,627	-«-	-«-	-«-	-«-
NiBASKETS	0,116	0,102	0,0044	0,0044	0,0084	0,0082
	0,218	0,278	0,0045	0,0043	0,0081	0,0082
	0,327	0,347	0,0043	0,0043	0,0081	0,0084
	0,412	0,415	0,0044	0,0045	0,0082	0,0082
	0,523	0,526	0,0045	0,0045	0,0083	0,0083
	0,614	0,612	0,0045	0,0044	0,0082	0,0083
Среднее значение			0,0044	0,0044	0,0082	0,0083
LECOCELIHP	0,103	0,115	0,0025	0,0035	0,0048	0,0019
	0,218	0,216	0,0031	0,0028	0,0012	0,0025
	0,315	0,327	0,0033	0,0039	0,0035	0,0028
	0,425	0,419	0,0044	0,0040	0,0038	0,0019
	0,514	0,514	0,0021	0,0031	0,0052	0,0034
	0,607	0,601	0,0025	0,0035	0,0044	0,0034
Среднее значение			0,0030	0,0035	0,0038	0,0027

Из данных табл. 3 видно, что без использования катализатора сжигание образца происходит не в полном объеме и, как следствие, азот и кислород не выделяются. В присутствии катализатора LECOCELPHP выделяются оба определяемых элемента, однако значения содержаний азота и кислорода больше при использовании катализатора NiBASKETS. При этом разброс полученных значений меньше, что свидетельствует о полном извлечении азота и кислорода из проб и, как следствие, точном проведении определения искомых элементов. Значения содержаний азота и кислорода для разных масс навески совпадают, что также свидетельствует в пользу применения соединения NiBASKETS в качестве катализатора.

Таким образом, при определении азота и кислорода в сплаве системы Ce–Fe–Co–B необходимо использовать катализатор NiBASKETS.

Определение азота и кислорода в сплаве системы Gd–Fe–Co–B

Результаты определения азота и кислорода в двух образцах сплава системы Gd–Fe–Co–B представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты определения азота и кислорода в сплаве системы Gd–Fe–Co–B
с использованием различных типов катализаторов**

Катализатор	Масса навески, г		Содержание, % (по массе)			
			азота		кислорода	
	в экспериментальных пробах					
	1	2	1	2	1	2
Без катализатора	0,101	0,112	Нет сигнала	Нет сигнала	Нет сигнала	Нет сигнала
	0,222	0,211	То же	То же	То же	То же
	0,312	0,335	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,425	0,434	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,521	0,513	-«-	-«-	-«-	-«-
	0,607	0,617	-«-	-«-	-«-	-«-
NiBASKETS	0,112	0,112	0,0044	0,0044	0,0084	0,0082
	0,218	0,208	0,0045	0,0043	0,0081	0,0082
	0,324	0,307	0,0043	0,0043	0,0081	0,0084
	0,415	0,405	0,0044	0,0045	0,0082	0,0082
	0,522	0,516	0,0045	0,0045	0,0083	0,0083
	0,617	0,602	0,0045	0,0044	0,0082	0,0083
Среднее значение			0,0044	0,0044	0,0082	0,0083
LECOCELIHP	0,103	0,115	0,0025	0,0035	0,0048	0,0019
	0,218	0,216	0,0031	0,0028	0,0012	0,0025
	0,315	0,327	0,0033	0,0039	0,0035	0,0028
	0,425	0,419	0,0044	0,0040	0,0038	0,0019
	0,514	0,514	0,0021	0,0031	0,0052	0,0034
	0,607	0,601	0,0025	0,0035	0,0044	0,0034
Среднее значение			0,0030	0,0035	0,0038	0,0027

При определении азота и кислорода в сплаве системы Gd–Fe–Co–B, также как и при анализе сплава системы Ce–Fe–Co–B, наиболее подходящим является использование катализатора NiBASKETS.

Заключения

На основе проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- выбраны параметры настройки газоанализаторов CS-444 и TC-600 для определения серы, углерода, азота и кислорода в сплавах систем Ce–Fe–Co–B и Gd–Fe–Co–B;
- вольфрам с оловом является наилучшим катализатором марки LECOCELIHP для определения серы и углерода в сплавах систем Ce–Fe–Co–B и Gd–Fe–Co–B;
- никель является наилучшим катализатором марки NiBASKETS для определения азота и кислорода в сплавах систем Ce–Fe–Co–B и Gd–Fe–Co–B.

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. Мин П.Г., Вадеев В.Е., Пискорский В.П., Крамер В.В. Разработка технологии выплавки сплавов системы P3M–Fe–Co–B с высокой чистотой по примесям для термостабильных магнитов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №1 (37). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.06.2019). DOI: 10.18557/2307-6046-2016-0-1-1-1.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Давыдова Е.А. Фазовый состав спеченных материалов системы Pr–Dy–Fe–Co–B // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S2 (39). С. 5–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-5-10.

4. Чередниченко И.В., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Бузенков А.В. Экономические аспекты производства постоянных магнитов // Новости материаловедения. Наука и техника. 2016. №4 (22). Ст. 06. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 06.06.2019).
5. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Чередниченко И.В., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Пискорский В.П. Влияние содержания меди на фазовый состав и магнитные свойства термостабильных спеченных магнитов систем Nd-Dy-Fe-Co-B и Pr-Dy-Fe-Co-B // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S2 (39). С. 11–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-11-19.
6. Давыдова Е.А., Чабина Е.Б., Моисеева Н.С. Влияние гадолиния, а также способа его введения на структуру и фазовый состав магнитотвердого спеченного материала системы Pr-Dy-Fe-Co-B // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 56–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-56-59.
7. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Резчикова И.И., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Зависимость свойств спеченных материалов системы Nd-Dy-Fe-Co-B от технологических параметров // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S2 (39). С. 24–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-24-29.
8. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Резчикова И.И., Валеев Р.А., Пискорский В.П., Сульянова Е.А. Влияние кобальта на стойкость к окислению материалов Pr(Nd)-Dy-Fe-Co-B // Металлы. 2016. №4. С. 52–56.
9. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. №2. С. 40–46.
10. ГОСТ 6689.18–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения серы. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 4.
11. ГОСТ 6689.10–92. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения углерода. М.: Изд-во стандартов, 1992. С. 4.
12. ГОСТ 29006–91. Порошки металлические. Метод определения кислорода, восстановимого водородом. М.: Изд-во стандартов, 1991. С. 3.
13. ГОСТ 12359–99. Стали углеродистые, легированные и высоколегированные. Методы определения азота. М.: Изд-во стандартов, 1999. С. 3.
14. Алексеев А.В., Растегаева Г.Ю., Пахомкина Т.Н. Определение серы и углерода в порошках никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №11 (71). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.06.2019). DOI: 10.18557/2307-6046-2018-0-11-20-27.
15. Алексеев А.В., Растегаева Г.Ю., Пахомкина Т.Н. Определение кислорода и азота в порошках никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №8 (68). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.06.2019). DOI: 10.18557/2307-6046-2018-0-8-112-119.

УДК 629.7.083

Е.А. Вешкин¹, В.О. Старцев¹, В.И. Постнов¹, А.А. Баранников¹

КЛИМАТИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ КАК ОЦЕНКА РЕМОНТОПРИГОДНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-98-108

Исследованы механические характеристики и показатели влагопереноса монолитных и трехслойных сотовых образцов на основе углепластика ВКУ-30К.Р14535 в исходном состоянии, после механического ударного повреждения, после ремонта и натурных климатических испытаний в условиях умеренно теплого климата. Освещена проблема «чувствительности» полимерных композиционных материалов (ПКМ) к ударным повреждениям. Отмечены результаты научно-исследовательской работы по исследованию свойств ряда ПКМ авиационного назначения с механическими повреждениями в различных климатических условиях.

Ключевые слова: углепластик, трехслойные сотовые конструкции, ударные повреждения, ремонт, прочность при сжатии, влагоперенос.

Е.А. Veshkin¹, V.O. Startsev¹, V.I. Postnov¹, A.A. Barannikov¹

THE CLIMATE IMPACTS AS THE ASSESSMENT OF MAINTAINABILITY OF PRODUCTS FROM CARBON FIBER

The article is devoted to the study of mechanical characteristics and indicators of moisture transfer of monolithic and three-layer cellular samples based on carbon fiber VKU-30K.P14535 in the initial state, after mechanical shock damage, after repair and full-scale climatic tests in a moderately warm climate. The problem of «sensitivity» of polymer composite material (PCM) to shock damage is highlighted. The results of research work on the study of the properties of a number of aircraft PCM with mechanical damage in different climatic conditions are noted.

Keyword: CFRP, composite honeycomb sandwich constructions, drop-weight, repair, compressive strength, moisture absorption.

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

Композиционные материалы, без сомнения, можно отнести к категории наиболее востребованных продуктов современного промышленного производства. В первую очередь их применяют в высокотехнологичных отраслях, в том числе авиационно-космической [1].

Рост объемов применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения в конструкциях авиационной техники (АТ) актуализирует и выводит на первый план обеспечение ее безопасности, надежности и экономической эффективности. При этом значительно увеличивается объем работ, связанных с ее обслуживанием и ремонтом. Одной из причин роста является особенность ПКМ – их высокая «чувствительность» (снижение показателей прочности) к ударным воздействиям, характерным для эксплуатации АТ в различных климатических условиях [2–28]. Следует отметить, что отсутствуют статистические данные по изменению свойств ПКМ нового поколения

при эксплуатации в составе конструкции АТ, что делает невозможным прогнозирование поведения ПКМ при их эксплуатации. При этом сведения об изменении механических свойств ПКМ нового поколения в реальных условиях эксплуатации представляют большой интерес для специалистов различного профиля [29, 30]

С учетом вышеизложенного проведены работы по исследованию свойств ряда ПКМ авиационного назначения с механическими повреждениями в различных климатических условиях. В работах [16–18, 25] представлены результаты, которые показали, что в монолитных образцах с механическими повреждениями коэффициент диффузии и предельное влагонасыщение возрастают на 20–70%. При этом после экспонирования в течение 6–18 мес в четырех климатических зонах разрушающее напряжение при сжатии уменьшается на 5–7%. Проведенные исследования также показали, что на начальном этапе экспонирования пяти марок ПКМ среднее изменение коэффициента диффузии влаги в 5 раз больше, а после 18 мес экспонирования – в 3 раза превышает изменение предела прочности при сжатии.

На основе этих исследований разработан стандарт организации СТО 1-595-591-483–2015 «Климатические испытания ПКМ с регламентированными повреждениями при ударе» [24].

Большой практический интерес, наряду с оценкой повреждений элементов конструкции АТ в результате механических ударных нагрузок, представляет определение состояния поврежденных конструкций из ПКМ после восстановительного ремонта с оценкой их климатической стойкости.

Ремонт является одним из четырех важнейших элементов, влияющих на повышение эксплуатационной надежности АТ и, как следствие, на увеличение ее эффективности. В этой связи исследованы механические характеристики и показатели влагопереноса монолитных и трехслойных сотовых образцов на основе углепластика ВКУ-30К.Р14535 в исходном состоянии, после механического ударного повреждения и после ремонта с учетом климатического воздействия.

Материалы и методы

Для проведения исследований изготовлены монолитные образцы из углепластика ВКУ-30К.Р14535, чей вид и габаритные размеры регламентируются требованиями, указанными в ГОСТ 33496–2015 «Испытания на сопротивление повреждению при ударе падающим грузом», а также ГОСТ 33495–2015 (ASTM D7136/D7136M) «Механические испытания на сжатие после удара». Образцы выполнены длиной $150 \pm 0,25$ мм, шириной $100 \pm 0,25$ мм, толщиной $4,5 \pm 0,25$ мм с квазиизотропной схемой армирования $[45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]_{32}$ (рис. 1, а). Углепластик изготовлен из клеевого препрега марки КМКУ-3м.150.Р14535.45 (ТУ1-595-14-1304–2012).

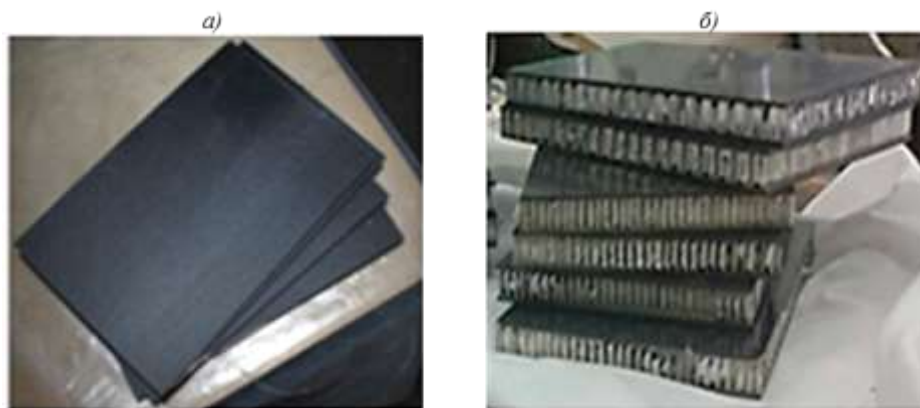


Рис. 1. Внешний вид монолитных образцов из углепластика ВКУ-30К.Р14535 (а) и трехслойных сотовых образцов (б)

Изготовлены также трехслойные сотовые образцы (рис. 1, б) с обшивкой из клеевых препрегов КМКУ-3м.150.Р14535.45 и КМКС-4м.175.Т64.55 (ТУ1-595-14-1065–2009) и алюминиевого сотового заполнителя АМг2-Н-2,5-30 (01-11-10) (ОСТ1 00728–75). Препрег КМКС-4м.175.Т64.55 является защитным слоем между углеродным наполнителем и алюминиевым сотовым заполнителем – для исключения разрушения углеродных волокон от соприкосновения их с сотовым заполнителем при формовании и защиты их от коррозии в процессе эксплуатации. Вид и габаритные размеры трехслойных сотовых образцов регламентируются требованиями, указанными в ГОСТ 33496–2015 «Испытания на сопротивление повреждению при ударе падающим грузом» и ГОСТ Р 56809–2015 «Определение предела прочности на сжатие параллельно плоскости «сэндвич»-конструкций». Образцы выполнены длиной $150 \pm 0,25$ мм, шириной $100 \pm 0,25$ мм, толщиной $12,8 \pm 0,25$ мм, обшивки в них имеют квазиизотропную схему армирования $[45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]_8[0^\circ/0^\circ]_2$. Сотовый заполнитель уложен таким образом, что клеевые полосы параллельны направлению основы тканого наполнителя в обшивках. Анализ работ [3–8, 31–37] показывает, что наиболее распространенные и информативные повреждения в результате ударного воздействия – вмятины и пробойны. В монолитных конструкциях вмятина сопровождается наличием сколов, забоин и расслоением по толщине конструкции. В трехслойных сотовых конструкциях вмятина сопровождается помимо вышесказанного повреждением сотового заполнителя и его отслоением от обшивки. Пробойна в монолитных и трехслойных сотовых конструкциях включает все вышесказанное, а также частичное разрушение армирующего волокна. В трехслойных сотовых конструкциях пробойна сопровождается повреждением верхней обшивки и сотового заполнителя. С учетом вышеизложенного подобрана энергия удара, соответствующая для монолитных и трехслойных сотовых образцов дефектам типа вмятина и пробойна:

Вид дефекта	Вид образца	Энергия удара, Дж
Вмятина	Монолитный	14,5 ($0,5E_a^*$)
	Трехслойный сотовый	7,5 (E_a)
Пробойна	Монолитный	39,0 ($1,25E_a$)
	Трехслойный сотовый	15 ($2E_a$)

* E_a – энергия, поглощенная образцом в процессе удара (ГОСТ 33496–2015).

Путем ударного воздействия свободно падающим грузом нанесены искусственные повреждения на монолитные и трехслойные сотовые образцы по ГОСТ 33496–2015 (рис. 2).

По результатам эхо-импульсного контроля монолитных образцов установлено (рис. 3, а), что энергия удара 14,5 Дж вызывает повреждение поверхности площадью $S=1142$ мм², а при 39,0 Дж – $S=5430$ мм². По результатам импедансного контроля трехслойных сотовых образцов установлено (рис. 3, б), что энергия удара 7,5 Дж вызывает повреждение их поверхности площадью $S=572$ мм², а при 15,0 Дж – $S=961$ мм².

После определения границ повреждения в образцах и с учетом отечественного и зарубежного опыта проведен их ремонт препреговым способом при повышенной температуре методом вакуумного формования, с использованием материалов, аналогичных материалам для исходных образцов. Схемы ремонта монолитных и трехслойных сотовых образцов представлены на рис. 4 и 5. Зону повреждения образцов по периметру обрабатывали со скосом. С учетом результатов, полученных при анализе научно-технической литературы [35–37], и габаритных размеров ремонтируемых образцов угол скоса для монолитных образцов выбран 22 градуса по периметру зоны разрушения (рис. 6, а), а для трехслойных сотовых образцов 3 градуса (рис. 6, б). Формирование скоса в зоне ремонта проводили на фрезерном станке с ЧПУ. Толщина ремонтных

накладок из ПКМ составляла для монолитных образцов 2 мм, а для трехслойных сотовых образцов 1 мм. Перед проведением ремонта поверхность образцов, подлежащих склеиванию с ремонтной вставкой и ремонтными накладками, зашкуривали наждачной бумагой до значения шероховатости соответствующей 6 классу шероховатости. На рис. 7 представлены отремонтированные монолитные и трехслойные сотовые образцы.

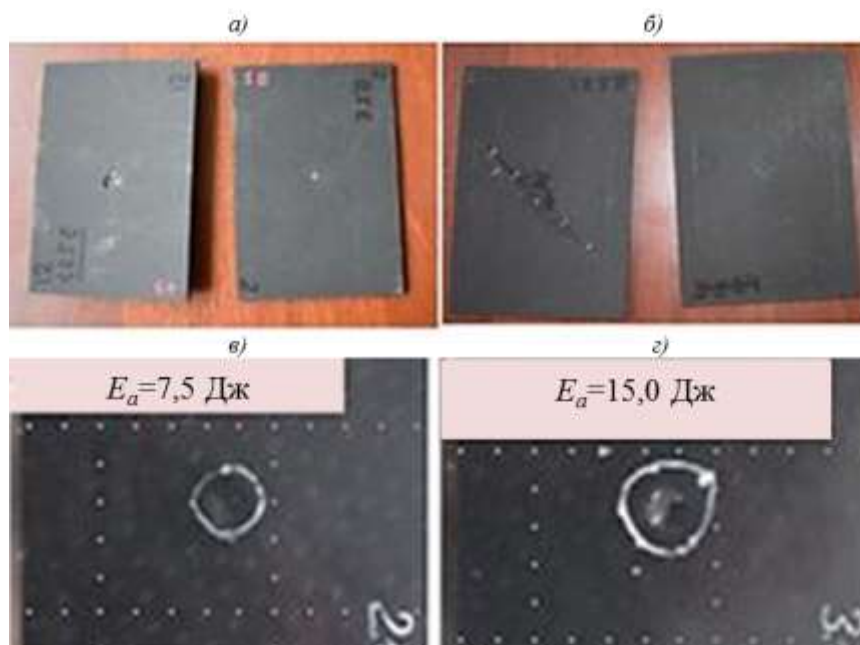


Рис. 2. Внешний вид образцов с ударным повреждением:

а, б – соответственно лицевая и тыльная сторона монолитных образцов (слева направо: пробоина, вмятина); *в, з* – трехслойный сотовый образец с вмятиной и пробойной соответственно (E_a – энергия удара)

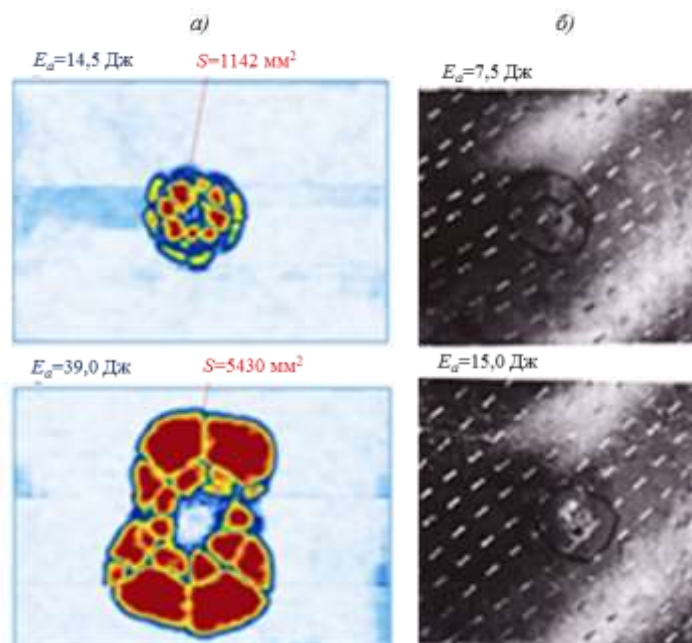


Рис. 3. Ультразвуковой контроль монолитных и трехслойных сотовых образцов после ударного воздействия:

а – С-сканы монолитных образцов; *б* – размеченная граница повреждений трехслойных сотовых образцов (E_a – энергия удара)

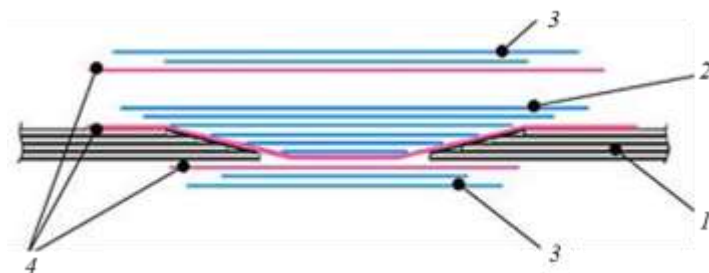


Рис. 4. Схема проведения ремонта монолитных образцов:

1 – ремонтируемая конструкция; 2 – слои клеевого препрега, формирующие ремонтную заплату; 3 – слои клеевого препрега, формирующие ремонтную накладку; 4 – клеевая пленка

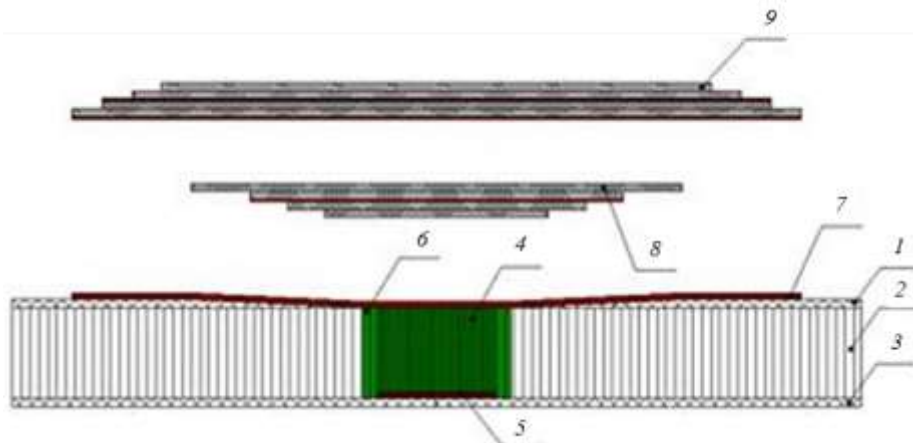


Рис. 5. Схема проведения ремонта трехслойных сотовых образцов:

1 – ремонтируемая верхняя обшивка; 2 – сотовый наполнитель; 3 – нижняя обшивка; 4 – ремонтная вставка сотового наполнителя; 5 – два слоя клеевого препрега марки КМКС; 6 – полимерная паста – синтактик; 7 – клеевая пленка; 8 – слои клеевого препрега, формирующие заплату; 9 – слои клеевого препрега, формирующие накладку

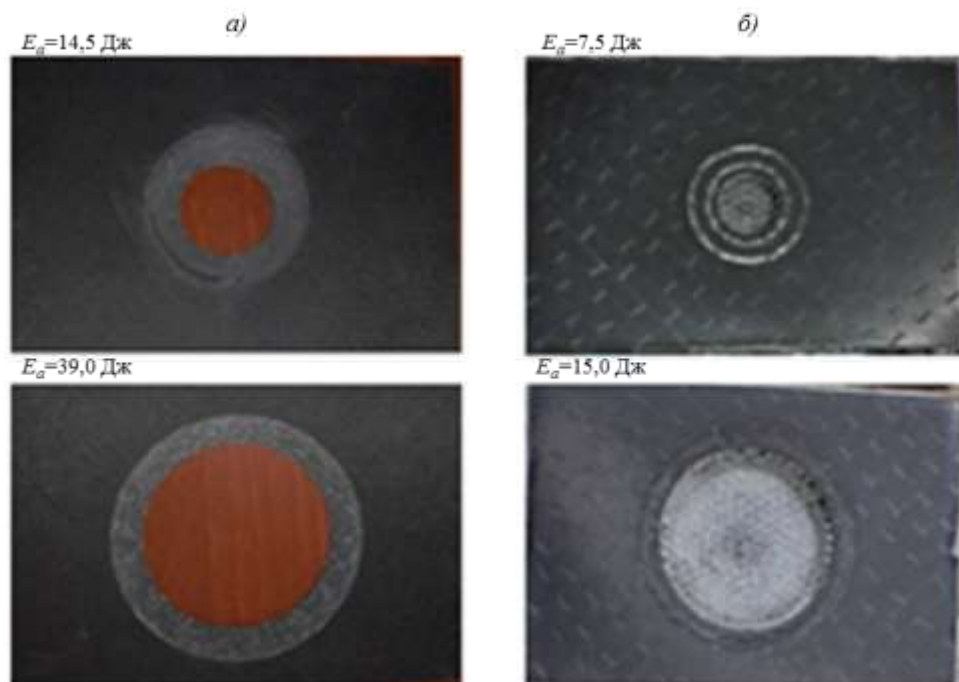


Рис. 6. Вид монолитных (а) и трехслойных сотовых образцов (б) с подготовленной зоной ремонта (E_a – энергия удара)

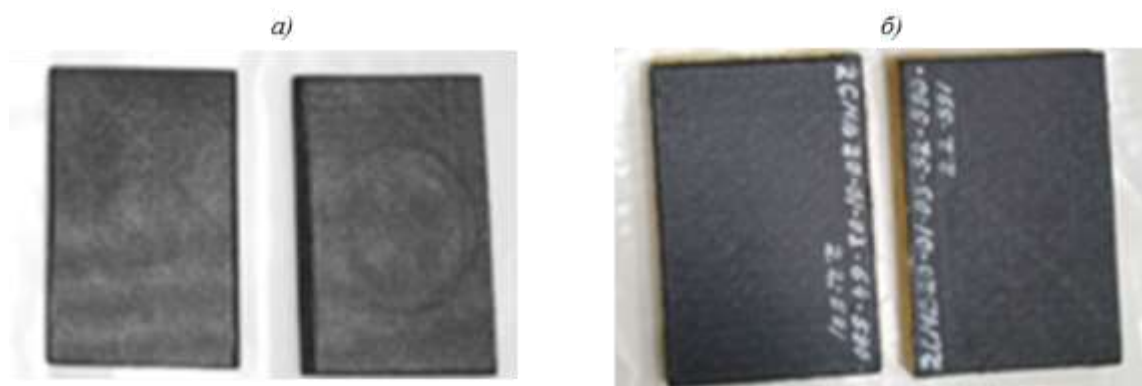


Рис. 7. Вид монолитных (а) и трехслойных сотовых образцов (б) после ремонта (слева направо: вмятина, пробоина)

Для проведения климатических испытаний исходные, подвергнутые удару и отремонтированные монолитные и трехслойные сотовые образцы выставлены на натурные климатические испытания в условиях умеренного теплого климата (рис. 8).



Рис. 8. Стенд с образцами в условиях умеренного теплого климата

Для сравнительной оценки состояния монолитных и трехслойных сотовых образцов в работе использовали следующие методы:

- механические испытания на сжатие после удара (ГОСТ 33495–2015);
- механические испытания на сжатие (ГОСТ 25.602–80);
- испытания на сопротивление повреждению при ударе падающим грузом (ГОСТ 33496–2015);
- ультразвуковые исследования монолитных образцов из ПКМ (ТР1.2.2215–2011);
- ультразвуковые исследования трехслойных сотовых образцов (ПИ1.2.841–2016);
- измерение характеристик влагонасыщения (СТО1-595-591-483–2015).

Результаты и обсуждение

На рис. 9 представлены результаты влияния натурных климатических испытаний на предел прочности при сжатии и наибольшую нагрузку, предшествующую разрушению образца. Видно, что предел прочности при сжатии экспонированных образцов снижается на 44%, а наибольшая нагрузка, предшествующая его разрушению снижается на 22% по отношению к значениям в исходном состоянии.

На рис. 10 представлены результаты влияния энергии удара на прочность при сжатии углепластика ВКУ-30К.Р14535. Испытания проводились при повышенной температуре (150°C). Видно, что после ударного воздействия с энергией 14,5 Дж предел прочности при сжатии монолитных образцов снизился на 49% от значения

в исходном состоянии, а после воздействия с энергией 39,0 Дж – на 65%. Следует также отметить, что после экспозиции в течение 3 мес в условиях умеренного теплого климата предел прочности при сжатии монолитных образцов снизился на 60 и 69% от исходных значений соответственно.

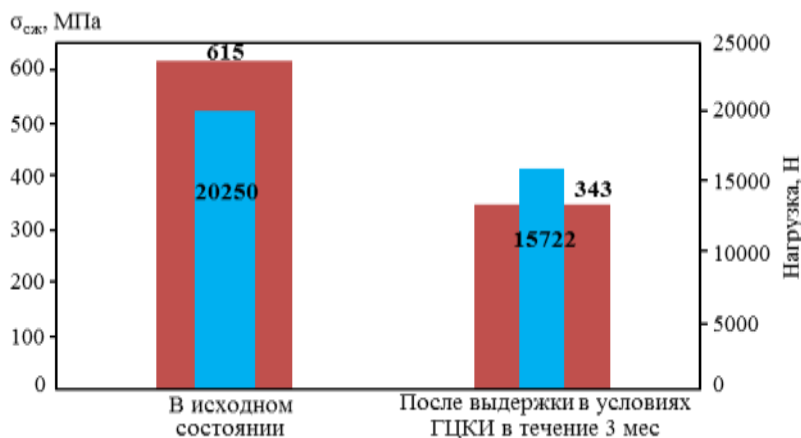


Рис. 9. Диаграмма влияния натуральных климатических испытаний на предел прочности при сжатии (■) и наибольшую нагрузку (■), предшествующую разрушению образца по ГОСТ 25.602–80, при температуре 150°C

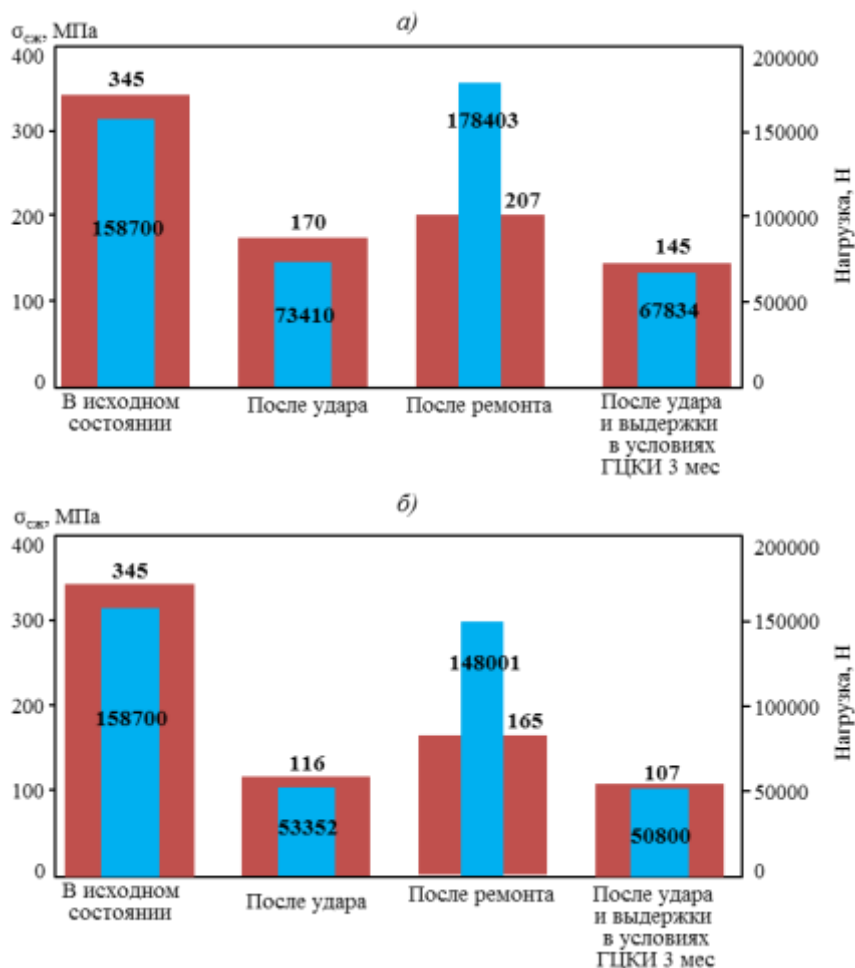


Рис. 10. Диаграмма предела прочности при сжатии (при температуре 150°C) образцов (■) и наибольшей нагрузки (■), предшествующей их разрушению по ГОСТ 33495–2015, при энергии удара 14,5 (а) и 39,0 Дж (б)

После ремонта прочность при сжатии монолитных образцов составила соответственно 207 и 165 МПа. Однако следует отметить, что монолитные образцы после ремонта представляют собой неоднородные клеесборные конструкции, поэтому следует оценивать качество проводимого ремонта не по значению предела прочности при сжатии после удара, а по их наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца. После ремонта процент сохранения наибольшей нагрузки, предшествующей разрушению образца, составил от исходного значения 112 и 93% соответственно.

Для исследования влияния энергии удара на влагонасыщение проведено моделирование влагопереноса в ПКМ с использованием варианта одномерного закона Фика с постоянными граничными условиями, аналогично моделированию, проведенному в работе [26].

На рис. 11 представлен пример графического представления кинетики сорбции и десорбции влаги в монолитных и трехслойных сотовых образцах после 3 мес климатических испытаний в условиях умеренного теплого климата на стадиях предварительной сушки, увлажнения при относительной влажности $96 \pm 2\%$ и последующей сушки при температуре 60°C .

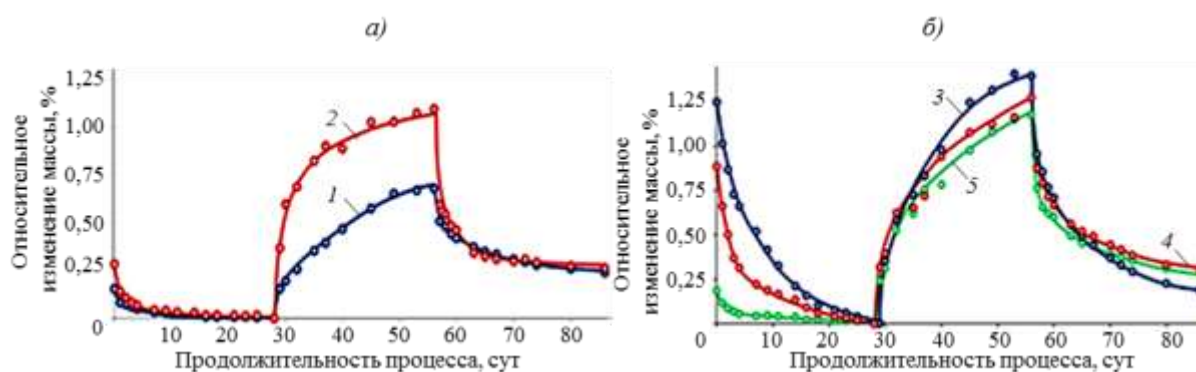


Рис. 11. Кинетика сорбции и десорбции влаги на стадиях предварительной сушки, увлажнения и последующей сушки монолитных (а) и трехслойных сотовых образцов (б); точки – экспериментальные значения; кривые – модель по закону Фика, аналогичная модели в работе [26]: при энергии удара $0,5E_a$ (1); $1,25E_a$ (2); E_a (3); $2E_a$ (4); без удара (5)

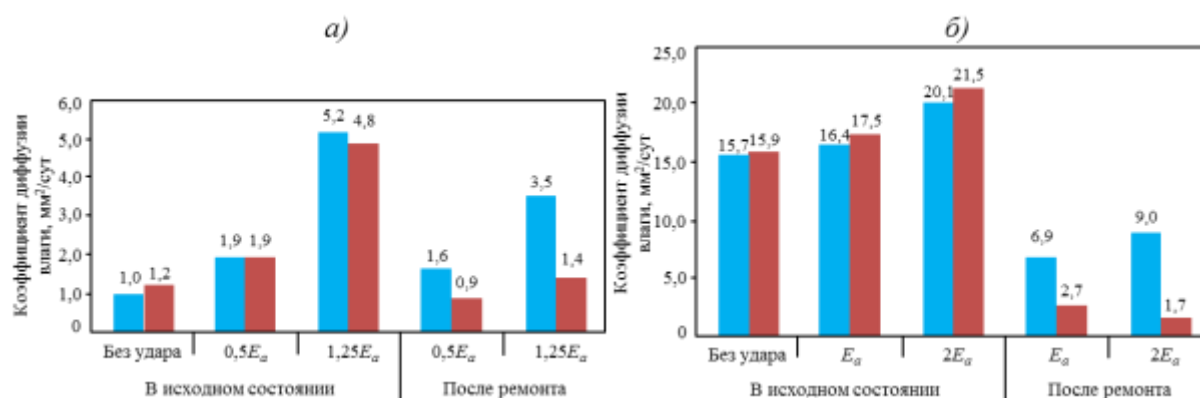


Рис. 12. Влияние энергии удара (E_a) на коэффициент диффузии влаги монолитных (а) и трехслойных сотовых образцов (б) после выдержки в условиях умеренного теплого климата в течение 3 (■) и 6 мес (■)

Результаты измерений показателей влагопереноса (рис. 12) подтверждают общую закономерность, установленную в работах [16–18, 25]: с увеличением энергии

механического удара возрастает коэффициент диффузии влаги в ПКМ. В частности, этот показатель возрастает в 2 раза в монолитных образцах размером 150×100 мм после ударных повреждений с энергией 14,5 Дж. При более высокой энергии удара (39,0 Дж) этот показатель возрастает в 5 раз.

Заключения

1. Экспериментально обоснована выбранная технология ремонта монолитных и трехслойных сотовых образцов после калиброванных ударных повреждений.

2. Изучено влияние энергии удара на прочностные показатели и характеристики влагопереноса монолитных образцов в поврежденном состоянии и после ремонта. Коэффициент диффузии влаги монолитных образцов после ремонта снижается на 16% при энергии удара $0,5E_a$ и на 33% при энергии удара $1,25E_a$ – по сравнению с исходным состоянием (с ударным повреждением) после 3 мес натурной экспозиции, и снижается на 52% при энергии удара $0,5E_a$ и на 71% при энергии удара $1,25E_a$ – по сравнению с исходным состоянием (с ударным повреждением) после 6 мес натурной экспозиции в условиях умеренного теплого климата.

3. Изучено влияние энергии удара на трехслойные сотовые образцы на характеристики влагопереноса в поврежденном состоянии и после ремонта. Коэффициенты диффузии влаги трехслойных сотовых образцов после ремонта снижаются на 57% при энергии удара E_a и на 55% при энергии удара $2E_a$ – по сравнению с исходным состоянием (с ударным повреждением) после 3 мес натурной экспозиции, и снижаются на 84% при энергии удара E_a и 92% при энергии удара $2E_a$ – по сравнению с исходным состоянием (с ударным повреждением) после 6 мес натурной экспозиции в условиях умеренного теплого климата.

4. Показано, что климатическое воздействие в условиях умеренного теплого климата продолжительностью 3 мес оказывает дополнительное влияния на снижение прочностных показателей в исходном и поврежденном состоянии исследованных образцов. Показано, что климатическое воздействие в условиях умеренного теплого климата продолжительностью 3 и 6 мес оказывает дополнительное влияния на увеличение показателей влагопереноса в поврежденном состоянии и уменьшение их после ремонта.

5. Полученные результаты характеристик влагопереноса могут быть использованы для оценки ремонтпригодности изделий из углепластика и ПКМ в целом.

Исследования в данном направлении будут продолжены. Полученные результаты могут быть рекомендованы для восстановления эксплуатационной надежности конструкций из ПКМ для АТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-18029.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
2. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
3. MIL-HDBK-336-2. Military Handbook for Military Aircraft Nonnuclear Survivability. Washington, DC: Department of Defense, 1983. 505 p.
4. Стюарт Д. Руководство по композитам для авиакосмической промышленности. URL: <https://www.twirpx.com/file/2019248/> (дата обращения: 28.06.2019).
5. DOT/FAA/AR-TN06/57. Best Practice in Adhesive-Bonded Structures and Repairs. U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration, 2007. 58 p.

6. DOT/FAA/AR-08/54. Guidelines for the Development of a Critical Composite Maintenance and Repair Issues Awareness Course. U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration, 2009. 240 p.
7. DOT/FAA/AR-00/47. Material Qualification and Equivalency for Polymer Matrix Composite Material Systems. U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration, 2001. 119 p.
8. DOT/FAA/AR-03/74. Bonded Repair of Aircraft Composite Sandwich Structures. U.S. Department of Transportation Federal Aviation Administration, 2004. 121 p.
9. Singh N.K., Rawat P., Singh K.K. Impact response of quasi-isotropic asymmetric carbon fabric/epoxy laminate infused with MWCNTs // *Journal of Material Science*. 2016. Vol. 2016. Article ID 7541468.
10. ASTM Standard D7137. Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plates. ASTM International, 2012. 16 p.
11. Berketis K., Tzetzis D. The compression-after-impact strength of woven and non-crimp fabric reinforced composites subjected to long-term water immersion ageing // *Journal of Material Science*. 2010. Vol. 45. No. 20. P. 5611–5623.
12. Park H., Kong C. A study on low velocity impact damage evaluation and repair technique of small aircraft composite structure // *Composites. Part A*. 2011. Vol. 42. No. 9. P. 1179–1188.
13. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. 1. Механизмы старения // *Деформация и разрушение материалов*. 2010. №11. С. 19–26.
14. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ // *Авиационная промышленность*. 2009. №4. С. 36–46.
15. 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.
16. Старцев В.О., Панин С.В., Старцев О.В. Сорбция и диффузия влаги в полимерных композитных материалах с ударными повреждениями // *Механика композитных материалов*. 2015. Т. 51. №6. С. 1081–1094.
17. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Котова Е.А. Механические свойства и влагостойкость ПКМ с повреждениями // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №S1 (38). С. 49–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S1-49-55.
18. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Панин С.В., Старцев О.В. и др. Разрушение при сжатии и влагоперенос в полимерных композиционных материалах с механическими повреждениями // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. №7. С. 2–81.
19. Gomez-del Rio T., Zaera R., Barbero E., Navarro C. Damage in CFRPs due to low velocity impact at low temperature // *Composites. Part B*. 2005. Vol. 36. No. 1. P. 41–50.
20. Perez A., Gil L., Oller S. Non-destructive testing evaluation of low velocity impact damage in carbon fiber-reinforced laminated composites // *Ultrasonics (Ultrasound)*. 2011. Vol. 66 (2). P. 21–27.
21. Imielinska K., Guillaumat L. The effect of water immersion ageing on low-velocity impact behaviour of woven aramid-glass fibre/epoxy composites // *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. No. 13–14. P. 2271–2278.
22. Saito H., Kimpara I. Damage evolution behavior of CFRP laminates under post-impact fatigue with water absorption environment // *Composites Science and Technology*. 2009. Vol. 69. No 6. P. 847–855.
23. Aoki Y., Yamada K., Ishikawa T. Effect of hygrothermal condition on compression after impact strength of CFRP laminates // *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68. No. 6. P. 1376–1383.
24. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2016. №10. С. 50–61.
25. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.

26. Старцев В.О., Ильичев А.В. Влияние энергии механического удара на сорбцию и диффузию влаги в полимерных композиционных материалах при варьировании размеров образцов // Механика композитных материалов. 2018. Т. 54. №2. С. 219–232.
27. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–423.
28. Постнов В.И., Стрельников С.В. Опыт восстановления эксплуатационной надежности авиационных конструкций из ПКМ // Ремонт, восстановление, модернизация. 2014. №4. С. 12–19.
29. 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.
30. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
31. Виленц В.С., Андреев С.В., Дементьева Л.А. Ремонт сотовых клееных конструкций из композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. Вып.: Ремонтные технологии в авиастроении. 2002. С. 65–70.
32. Румянцев А.Ф., Гуняев Г.М., Уральский М.П. Технологические дефекты в полимерных композитах и степень их опасности для работоспособности конструкций из углепластиков // Авиационные материалы и технологии. Вып.: Ремонтные технологии в авиастроении. 2012. С. 41–53.
33. Куликов В.В., Петрова А.П. Анализ типов дефектов в клеевых соединениях авиационной техники и их ремонт // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №5. С. 24–27.
34. Мурашов В.В., Румянцев А.Ф. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из ПКМ и методы их выявления. Ч. 1. Дефекты монолитных деталей и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов // Контроль. Диагностика. 2007. №4. С. 23–32.
35. Самолет Ан-124-100. Руководство по технической эксплуатации 1.4001.0000.000.000 РЭ6. URL: http://www.aviadocs.net/RLE/An-124-100/CD1/RYE/An-124-100_RYE6.pdf (дата обращения: 28.06.2019).
36. Ил-96-300. Руководство по технической эксплуатации. URL: http://www.aviadocs.net/RLE/IL-96-300/CD1/RTYE/IL-96-300_RTYE_kn2.pdf (дата обращения: 28.06.2019).
37. Фролов Л.М. Войсковой ремонт авиационной техники: учеб. пособие для инженерно-технического состава ВВС. М.: Воен. изд-во, 1991. 479 с.

УДК 66.017:536.24

Д.Я. Баринов¹, О.Г. Оспенникова¹, П.С. Мараховский¹, А.В. Зувев¹**ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ПРОГРЕВА
ДЕСТРУКТИРУЮЩЕГО ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА
МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-109-118

Предложены физическая и математическая модели тепло- и массопереноса в деструктирующем теплозащитном материале. Для проведения моделирования комплексно изучались теплофизические характеристики материала (плотность, теплопроводность, теплоемкость) и кинетические параметры деструкции с помощью термоаналитических методов исследования. Проведено моделирование полей температуры и плотности деструктирующего материала при спуске аппарата с орбиты Земли по характерной для космических аппаратов модельной траектории. Выявлены особенности прогрева образца теплозащитного материала и глубина продеструктировавшего слоя в конечный момент времени расчета.

Ключевые слова: деструкция, тепловая защита, математическое моделирование, температурные поля, массообмен.

D.Ya. Barinov¹, O.G. Ospennikova¹, P.S. Marakhovskij¹, A.V. Zuev¹**STUDY OF HEATING DYNAMICS
OF DESTRUCTIVE HEAT PROTECTIVE MATERIAL
BY THE METHOD OF MATHEMATICAL MODELING
OF TEMPERATURE FIELDS**

Proposed a physical and mathematical model of heat and mass transfer in a destructive heat protective material. For modeling, the thermophysical characteristics of the material (density, thermal conductivity, heat capacity) and the kinetic parameters of degradation were studied using thermoanalytical research methods. The temperature and density fields of the destructive material were simulated during the descent of the vehicle from the earth's orbit along the model trajectory characteristic of space vehicles. The features of the heating of the sample of heat protective material and the depth of the destructed layer at the final moment of time of calculation are revealed.

Keywords: destruction, thermal protection, mathematical modeling, temperature fields, mass transfer.

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

Проблема тепловой защиты конструкции летательных аппаратов от высокотемпературного окислительного газового потока является одной из основных при проведении проектных расчетов [1–3]. Необходимость решения таких задач возникла с началом запусков баллистических ракет дальнего действия (Р7 – в СССР и «Атлас» – в США).

Оптимальным решением было использование разрушаемой (деструктирующей) тепловой защиты в виде покрытий и обмазок, проектные характеристики которой определялись экспериментально в результате пробных пусков [4, 5]. В основе механизма функционирования материала лежит принцип его взаимодействия с набегающим потоком, при этом имеют место физико-химические процессы разложения и уноса – деструкции. В результате образуется пористая структура и выделяется большое количество вдуваемых в пограничный слой газообразных продуктов.

Начало пилотируемых полетов послужило стимулом к совершенствованию методов расчета прогрева и разрушения теплозащитных материалов в связи с необходимостью обеспечения оптимальных условий для нахождения человека внутри аппарата. Используемые при этом разрушающиеся теплозащитные покрытия обладают низкой удельной массой, высокими механическими характеристиками и способностью саморегулировать скорость разрушения в зависимости от изменяющихся внешних условий. В настоящее время деструктирующие теплозащитные материалы продолжают активно использоваться при создании летательных аппаратов в связи с их неоспоримыми преимуществами.

При разработке конструкционных и функциональных материалов широко применяются методы математического моделирования процессов, происходящих в материалах [6–9]. Создание теплозащитных материалов требует анализа температурных полей в элементах конструкции, которые позволяют значительно сократить сроки и стоимость разработки изделия. Базовый математический аппарат для расчета теплопереноса и деструкции материалов разработан при проектировании космического аппарата «Аполлон». Предложенные подходы до настоящего времени остаются базовыми при разработке математических моделей и проведении расчетов.

Дальнейшее развитие методик расчета тепло- и массообмена в материалах связано с уточнением факторов, учитываемых в рамках модели, размерностей решаемых задач (переход от простых одномерных к более сложным двух- и трехмерным задачам), а также совмещение анализа теплопереноса внутри материала и теплообмена в пограничном слое и т. д. [9, 10]. На смену аналитическим методам расчета приходят численные, такие как метод конечных разностей и метод конечных элементов, которые позволяют проводить моделирование для составных и сложных геометрических форм.

В данной работе проведена разработка математической модели для расчета температурных полей в деструктирующем теплозащитном материале и изучена динамика прогрева модельного образца в зависимости от внешних условий. Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11].

Материалы и методы

Рассматривается деструктирующий теплозащитный материал, изготавливаемый методом прямого прессования и состоящий из кварцевых волокон с пропиткой кремнийорганическим связующим. Модельный образец материала представляет собой плиту размером 150×150×20 мм. Армирование волокнами – двухмерное в плоскости образца. Нагрев плиты осуществляется через лицевую поверхность, поэтому будем рассматривать двухмерную постановку задачи, включающую ортогональное лицевой поверхности срединное сечение. Боковые и нижняя поверхности считаются теплоизолированными. Схема рассматриваемой задачи приведена на рис. 1.

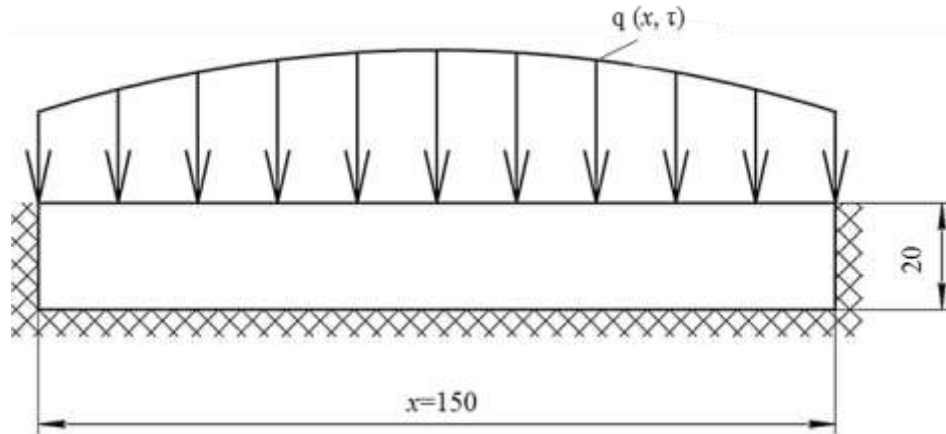


Рис. 1. Схема теплового нагружения образца (q – тепловой поток; τ – продолжительность воздействия)

При деструкции монолитная структура материала переходит в пористую – пористый каркас. При разработке математической модели будем считать, что внутри материала теплоперенос осуществляется с помощью теплопроводности, объемное содержание пор пренебрежимо мало для внесения значительного вклада в теплоперенос излучением и конвекцией. Поверхности образца в общем случае могут взаимодействовать с окружающей средой с помощью радиационного, конвективного и падающего тепловых потоков либо быть теплоизолированными. Теплоперенос описывается нелинейным обобщенным уравнением теплопроводности с начальными и граничными условиями [12]:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = \text{div}(\lambda_\Sigma \cdot \text{grad } T) - c_{p,g} \dot{m} \cdot \text{grad } T + Q_p, \quad (1)$$

где T – температура, К; τ – продолжительность процесса, с; ρ_p – плотность пористого каркаса, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость пористого каркаса, Дж/(кг·К); λ_Σ – теплопроводность пористого каркаса и газообразных продуктов, Вт/(м·К); $c_{p,g}$ – удельная теплоемкость газообразных продуктов физико-химических превращений, Дж/(кг·К); $\dot{m}$ – удельный массовый расход образующихся газообразных продуктов, кг/с; Q_p – тепловой эффект деструкции, Дж/кг.

Начальные условия имеют вид

$$T(0) = T_0; \quad \varphi(0) = \varphi_0, \quad (2)$$

где φ – доля образовавшихся продуктов реакции в общей массе образца (степень превращения); T_0 и φ_0 – температура и степень превращения в начальный момент времени.

Граничные условия описываются выражениями вида

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = q; \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \alpha_c (T_R - T); \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial n} = \sigma \cdot \varepsilon (T_F^4 - T^4); \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial n} = 0, \quad (3)$$

где n – вектор внешней нормали к поверхности образца; α_c – конвективный коэффициент теплообмена, Вт/(м²·К); T_R – температура восстановления, К; σ – постоянная Стефана–Больцмана, Вт/(м²·К⁴); ε – степень черноты поверхности; T_F – температура окружающей среды, К.

Для описания деструкции материала использовано уравнение Аррениуса, при этом оно записывается для каждой стадии многостадийного процесса:

$$-\frac{\partial h}{\partial \tau} = B(\Gamma - h)^\psi \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

где Γ – максимальное возможное содержание образовавшихся продуктов реакции в общей массе прореагировавшего вещества; h – доля образовавшихся продуктов реакции (степень превращения); ψ – порядок реакции; B – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Наряду с системой уравнений, описывающей процессы в материале, для корректного описания температурных полей и деструкции необходим набор исходных данных, который включает: теплофизические характеристики материала (теплопроводность, теплоемкость, плотность); оптические характеристики поверхности (интегральная степень черноты); кинетические параметры реакции деструкции материала (количество стадий, предэкспоненциальные множители, энергии активации, показатели степени – выражение (4)).

Для деструктирующих материалов одним из главных параметров является температура начала разрушения, которая характеризуется началом уноса материала. Она определялась с помощью синхронного термического анализа на приборе STA449F1 (Netzsch) [13]. Суть метода заключается в линейном нагреве тигля с образцом материала и непрерывной регистрацией массы и тепловых эффектов. При измерениях использовали тигли из оксида алюминия объемом 40 мкл. Для обеспечения хорошего теплового контакта с образцом использовали уплотненный мелкодисперсный порошок из оксида алюминия (навеска ~10 мг), засыпаемого на дно тигля. Измерения проводили в среде воздуха со скоростью продувки 70 мл/мин, подаваемого в измерительную ячейку с помощью компрессора. Для предохранения весовой системы, расположенной в нижней части прибора, через нее продували инертный газ аргон с расходом 30 мл/мин.

В связи с ограниченными возможностями серийного термоаналитического оборудования при исследованиях деструктирующих материалов будем определять теплопроводность и теплоемкость до температуры начала деструкции. Температуропроводность определяли импульсным методом на приборе LFA457 Microflash (Netzsch) [14]. Лицевую поверхность образца облучали кратковременным импульсом лазера, при этом регистрировали изменение температуры на тыльной поверхности. Изменение температуры определяли бесконтактным инфракрасным детектором МСТ (HgCdTe). При обработке результатов измерений используют следующие допущения: считается, что температурное поле в образце одномерное, импульс лазера нулевой длительности, образец находится в адиабатических условиях и импульс полностью поглощается поверхностью (слоем нулевой толщины). На практике используют ряд методов при измерениях и обработке результатов, которые учитывают отличие реальных условий измерений от идеальных. Так, характерный размер образца должен превышать его толщину не менее чем в 10 раз; перед вспышкой лазера образец термостатируют при заданной температуре до достижения необходимых критериев стабильности; на поверхность образца наносят покрытие, уравнивающее его оптические свойства (графит в аэрозоле). Кроме того, используют математические модели, учитывающие длительность импульса, теплообмен через торцы образца, частичную прозрачность образца и отражение вспышки от поверхности [15]. В качестве продувочного газа использовали аргон с расходом 70 мл/мин. Для проведения измерений использовали образцы, имеющие форму пластины размером 10×10×2 мм.

Для определения теплоемкости использовали прибор DSC 204F1 (Netzsch), в основе действия которого лежит метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [16]. Суть метода заключается в линейном нагреве с постоянной скоростью двух тиглей: один пустой, во втором находится исследуемый образец, при этом регистрируется разность температур тиглей – дифференциальный сигнал. По его анализу судят

о происходящих в образце тепловых эффектах. Для определения теплоемкости необходимо провести измерение стандартного образца сапфира в условиях, идентичных условиям при измерении исследуемого образца (скорость нагрева, газовая среда, скорость продувки газом и т. д.). Измерения проводили в тиглях из алюминия, при этом в крышке для выхода газа делалось небольшое отверстие. Тепловой контакт образца с дном тигля обеспечивается прослойкой подпрессованного порошка оксида алюминия. Измерительная ячейка продувается аргоном со скоростью продувки 50 мл/мин. Теплоемкость определяли на образцах, имеющих форму дисков диаметром 5 мм и толщиной 1,5 мм.

Плотность материала определяли с использованием метода обмера и взвешивания, согласно которому по результатам измерений размеров и массы образца рассчитывается искомая величина.

По результатам определения температуропроводности, теплоемкости и плотности расчетным путем определяли теплопроводности в соответствии с выражением

$$\lambda = a \cdot c_p \cdot \rho. \quad (5)$$

Кинетические параметры деструкции материала определяли по результатам проведения термогравиметрического анализа образцов с тремя скоростями нагрева (5, 10 и 20 К/мин). Анализ зависимостей проводили в программном комплексе Netzsch Thermokinetics 3.0, который позволяет путем анализа с помощью многовариантной нелинейной регрессии определить тип реакции, согласно которой происходит деструкция материала, количество стадий, а также все необходимые кинетические параметры.

Моделирование температурных полей проводили для случая спуска с орбиты аппарата капсульного типа, на котором применен рассматриваемый теплозащитный материал, в атмосфере Земли. Модельная зависимость температуры в критической точке от времени при спуске приведена на рис. 2. Такая зависимость является характерной для спускаемых аппаратов типа «Союз». Зависимости изменения характеристик атмосферы (давление, температура), необходимые для проведения моделирования, определяются в соответствии с ГОСТ 4401–81 [17].



Рис. 2. Модельная зависимость температуры в критической точке аппарата от продолжительности спуска

Из зависимости, приведенной на рис. 2, видно, что в начальный момент температура лицевой поверхности повышается и достигает максимума через ~200 с. Это связано с тем, что температура эквивалентна произведению плотности воздуха и квадрата скорости полета. При спуске аппарата с орбиты плотность повышается, при этом снижается скорость, и в некоторый момент времени достигается максимальное значение произведения. Дальнейшее снижение квадрата скорости превосходит рост плотности, что ведет к снижению температуры.

Результаты и обсуждение

Синхронный термический анализ проводили со скоростью нагрева 20 К/мин в среде воздуха. Результаты измерений приведены на рис. 3. Видно, что до температуры 258°C изменений в материале не происходит. Далее наблюдается активная деструкция, которая заканчивается при температуре 766°C. При более высоких температурах остается только неорганическая составляющая материала – продукты разложения связующего и кварцевое волокно. Потеря массы при термоокислительной деструкции составляет 3,43%.

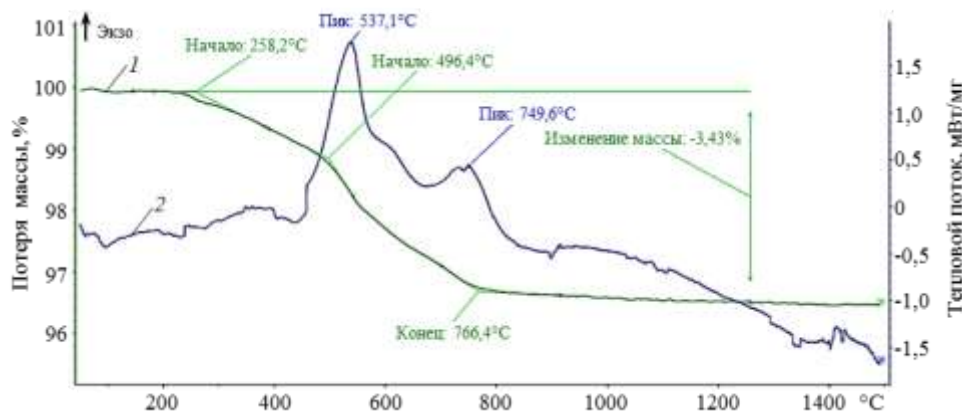


Рис. 3. Результаты синхронного термического анализа образца материала от температуры:
1 – относительная масса образца; 2 – сигнал ДСК

На рис. 4 приведены полученные температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности теплозащитного материала. Измеренное значение плотности материала составляет 1410 кг/м³.

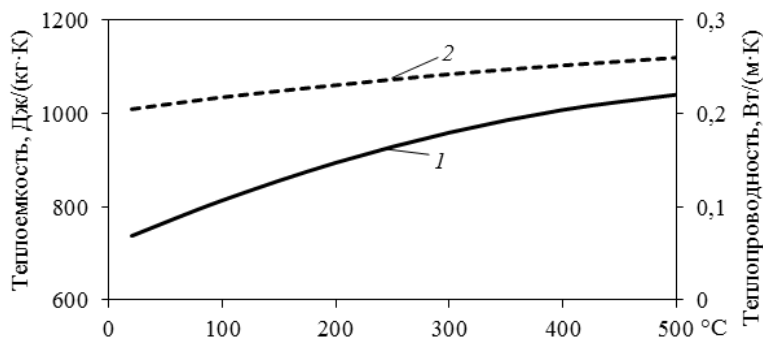


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости (1) и теплопроводности (2) теплозащитного материала

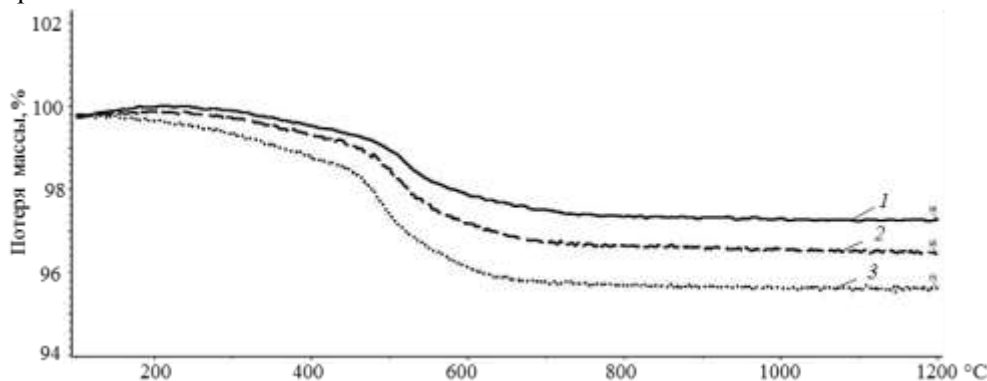


Рис. 5. Термогравиметрические зависимости, полученные при скоростях нагрева 20 (1), 10 (2) и 5 К/мин (3)

В результате проведения анализа термогравиметрических зависимостей (рис. 5), полученных при скоростях нагрева 5, 10 и 20 К/мин, методом многовариантной нелинейной регрессии установлены кинетические параметры деструкции. Деструкция материала описывается уравнением Avrami–Erofeev:

$$\ln\left(\frac{\partial h/\partial t}{1-h}\right) = \ln(\psi \cdot B) - \frac{E_a}{RT} + \frac{\psi-1}{\psi \cdot \ln(-\ln(1-h))}. \quad (6)$$

Значения параметров приведены в таблице. Полученные значения использовали при проведении моделирования температурных полей и деструкции материала.

Кинетические параметры деструкции материала

Число стадий	Энергия активации, Дж/моль	Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹	Показатель степени
1	84552	542,3	0,4999

Моделирование поведения материала проводили в программном комплексе MSC.Marc [18], который позволяет проводить совмещенный анализ прогрева и деструкции материала. При проведении моделирования температура лицевой поверхности считалась известной, остальные грани теплоизолированы. Для деструктирующего материала имеют место стадии исходного и полностью продеструктировавшего материала, при этом выделяются газообразные продукты разложения. При задании свойств деструктирующего материала в препроцессоре задаются теплофизические свойства исходного (*virgin*) и полностью продеструктировавшего (*charred*) материалов, при этом принимаются известные табличные характеристики газообразных продуктов (*gas*). Вносятся также значения кинетических характеристик разрушения.

В результате симметричности температурного нагружения и допущения об отсутствии теплообмена на боковых гранях образца, значения температур будут выводиться вдоль оси симметрии, ортогональной плоскости образца. На рис. 6 приведены зависимости изменения температуры на лицевой поверхности, в точках на глубине 1/4 и 1/2 толщины образца и на тыльной поверхности. Температура лицевой поверхности соответствует модельной зависимости температуры в критической точке. Видно, что в середине образца максимальная температура не превышает 578°C, при этом максимум температуры приходится на 377 с. Температура тыльной поверхности достигает своего максимума (324°C) к концу расчета.

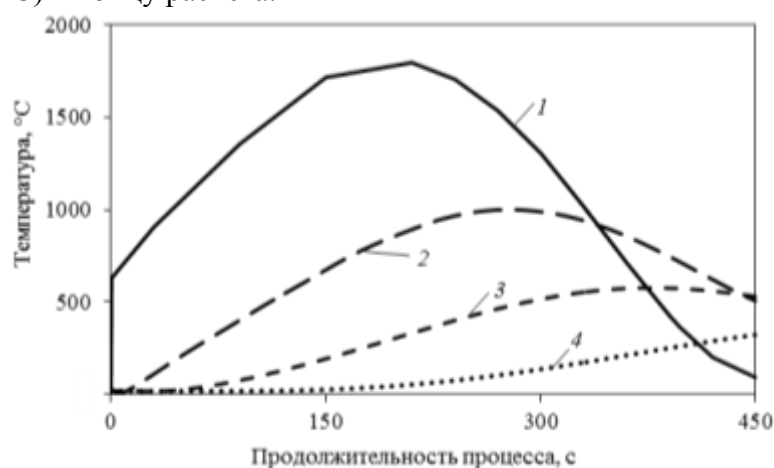


Рис. 6. Зависимости изменения температуры по толщине образца от продолжительности процесса:

1 — лицевая поверхность; 2 — 1/4 толщины от лицевой поверхности; 3 — 1/2 толщины от лицевой поверхности; 4 — тыльная поверхность

На рис. 7 показаны зависимости изменения характеристик деструкции от продолжительности процесса. Видно (рис. 7, 1 и 2), что материал обладает способностью самостоятельно регулировать скорость деструкции в зависимости от внешних условий. Можно заметить, что увеличение температуры лицевой поверхности ведет к нарастанию скорости деструкции. Максимумы температуры (зависимость 4) и скорости деструкции (зависимость 2) смещены во времени относительно друг друга, что может объясняться, с одной стороны, продвижением фронта деструкции, в области которого находится наибольший градиент температуры, вглубь материала и, с другой стороны, прогревом материала по толщине в целом и установлением более равномерного температурного поля. Ширина области, в которой происходит деструкция, увеличивается с 1,2 мм в начальный момент времени до 3,8 мм в конце расчета. Такое увеличение ширины ведет к снижению скорости деструкции, при этом значение интегрального теплового эффекта деструкции сохраняется.

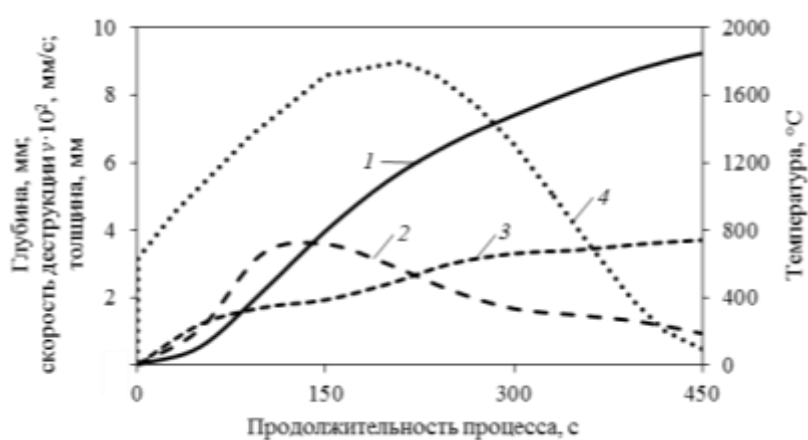


Рис. 7. Зависимости изменения характеристик деструкции материала от продолжительности процесса:

1 — глубина продеструктировавшего слоя; 2 — скорость деструкции; 3 — толщина переходного слоя, в котором происходит деструкция; 4 — температура лицевой поверхности

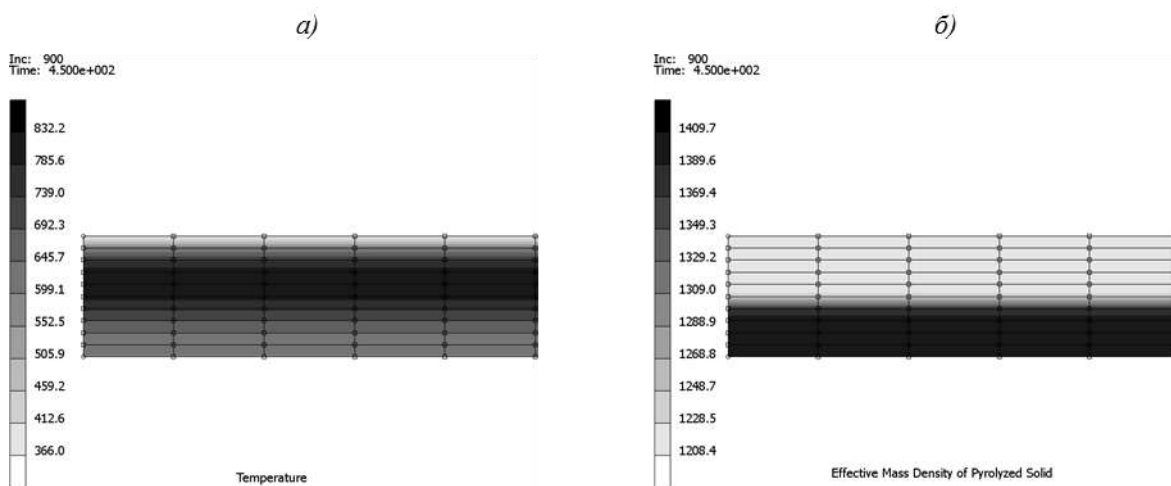


Рис. 8. Поля температур (а) и плотности (б) в конечный момент времени

На рис. 8 приведены поля температур и плотности в конечный момент времени расчета (450 с). С учетом исходной толщины образца 20 мм установленная по рис. 8, б

глубина продеструктировавшего слоя составляет 9,2 мм. Переходная зона материала, в которой происходит деструкция, составляет 3,7 мм.

Заключения

Сформулирована физическая модель теплообмена и деструкции теплозащитного материала, на основе которой построена математическая модель. Вследствие симметричности процесса рассматривали двухмерную постановку задачи. Для моделирования использовали программный пакет MSC.Marc.

Экспериментально определены зависимости теплофизических характеристик материала (плотность, теплоемкость, теплопроводность) от температуры и кинетические параметры деструкции. Установлено, что деструкция подчиняется одностадийному уравнению Avrami–Erofeev.

Проведено моделирование температурных полей и деструкции теплозащитного материала для случая спуска аппарата с орбиты в атмосфере Земли по характерной модельной траектории.

Установлено, что толщина деструктировавшего слоя рассматриваемого материала в конце расчета при моделировании спуска с орбиты по модельной траектории составляет 9,2 мм, при этом максимальная температура на тыльной стороне образца составила 324°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Житнюк С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №8 (68). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.
2. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
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. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 392 с.
5. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
6. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 56–78.
7. Барботько С.Л., Вольный О.С., Шуркова Е.Н. Построение феноменологической модели, описывающей изменение характеристики горючести (продолжительности остаточного горения) в зависимости от толщины полимерного материала // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №10 (70). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-107-116.
8. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Построение математической модели и расчет температур образцов при испытаниях на огнестойкость // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №7 (55). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-12-12.
9. Зуев А.В., Лощинин Ю.В., Баринов Д.Я., Мараховский П.С. Расчетно-экспериментальные исследования теплофизических свойств // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 575–595. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-575-595.
10. Dec J.A., Braun R.D., Lamb B. Ablative Thermal Response Analysis Using the Finite Element Method // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 2012. Vol. 26. No. 2. P. 201–212.

11. 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.
12. Баринов Д.Я., Просунцов П.В. Моделирование теплопереноса в слое разлагающегося материала теплозащитного покрытия спускаемого аппарата // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2016. №6. С. 22–32. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-6-22-32.
13. ГОСТ 29127–91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре. М.: Изд-во стандартов, 2004. 5 с.
14. ASTM E 1461–01. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method. 2001. P. 1–13.
15. Blumm J., Opfermann J. Improvement of the mathematical modellind of flash measurements // *High Temperatures – High pressures*. 2002. Vol. 34. P. 515–521. DOI: 10.1068/htjr061.
16. ГОСТ Р 56754. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 4. Определение удельной теплоемкости. М.: Стандартиформ, 2016. 14 с.
17. ГОСТ 4401–81. Атмосфера стандартная. Параметры. М.: Изд-во стандартов, 1981. 180 с.
18. MSC.Marc Vol. A: Theory and User Information – MSC Software Corporation, 2013. 876 p.