

УДК 544.344:621.762:669.245

Е.Н. Каблов¹, М.Н. Летников¹, О.Г. Оспенникова¹, М.М. Бакрадзе¹, А.А. Шестакова¹**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ
УПРОЧНЯЮЩЕЙ γ' -ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ
ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО ЖАРОПРОЧНОГО ДЕФОРМИРУЕМОГО
НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ВЖ175-ИД**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-3-14

Исследовано влияние старения при различных температурах на размер, морфологию упрочняющих частиц γ' -фазы и механические свойства жаропрочного деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД. Показано, что упрочняющий эффект при старении при различных температурах проявляется по-разному и зависит от микроструктуры, сформировавшейся в сплаве ВЖ175-ИД на стадии закалки. Наибольшие значения кратковременной и длительной прочности достигаются при формировании в структуре мелких кубоидных вторичных и наноразмерных третичных частиц упрочняющей γ' -фазы.

Ключевые слова: жаропрочный никелевый сплав, γ' -фаза, старение, скорость охлаждения, механические свойства, сплав ВЖ175.

E.N. Kablov¹, M.N. Letnikov¹, O.G. Ospennikova¹, M.M. Bakradze¹, A.A. Shestakova¹**PARTICULARS OF THE PRECIPITATION
STRENGTHENING γ' -PHASE DURING AGING
OF HEAT-RESISTANT WROUGHT NICKEL SUPERALLOY VZh175-ID**

The effect of aging at various temperatures on the size, morphology of the strengthening particles of the γ' -phase and the mechanical properties of the heat-resistant wrought nickel superalloy VZh175-ID was studied. It is shown that the hardening effect during aging at different temperatures varies and depends on the microstructure which formed in the alloy VZh175-ID superalloy at the quenching stage. The excellent tensile strength and strength to rupture is achieved when small spherical or cuboid secondary γ' -phase and nanosized tertiary γ' -phase are formed in the structure.

Keywords: Ni superalloy, gamma prime, aging, cooling rate, mechanical properties, alloy VZh175-ID.

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

Эксплуатационные характеристики газотурбинных двигателей во многом определяются материалами, используемыми в их конструкции [1–2]. Для изготовления дисков компрессора и турбины высокого давления газотурбинных двигателей (ГТД) на протяжении многих лет используются жаропрочные сплавы на никелевой основе. Работоспособность этих материалов в условиях длительного воздействия высоких температур и нагрузок обеспечивается их химическим, фазовым составом и структурой, которая формируется в процессе производства.

Главное значение в упрочнении жаропрочных никелевых сплавов имеет γ' -фаза, ее дисперсные частицы различного размера и морфологии препятствуют движению дислокаций [3–5]. Как правило, в жаропрочных никелевых сплавах для дисков выделяют

три типа частиц γ' -фазы различного размера: первичные, вторичные и третичные. Разделение по размеру является достаточно условным, авторами даются различные оценки относительно размера вторичных и третичных частиц γ' -фазы в зависимости от сплава и специфики проводимых исследований. Основным критерием, по которому частицы γ' -фазы относят к тому или иному типу, является стадия термической и термомеханической обработки, в процессе которой они формируются [5–7]. В высокопрочных высоколегированных дисковых никелевых сплавах к первичным частицам γ' -фазы относят крупные частицы размером ~ 1 мкм и более, которые образуются в процессе термомеханической обработки и не растворяются при термообработке ниже температуры полного растворения γ' -фазы ($T_{п.\gamma'}$), тем самым сдерживая рост микрозерен. Вторичные более мелкие частицы γ' -фазы ($\gamma'_{вт}$) формируются в процессе распада пересыщенного твердого раствора на начальной стадии охлаждения с температуры закалки, размер этих частиц зависит от температуры закалки, скорости охлаждения и может находиться в интервале приблизительно от 70 до 500 нм. Очень мелкие (≥ 50 нм) третичные частицы ($\gamma'_{тр}$) выделяются на более поздних стадиях охлаждения при закалке или при последующем старении.

Основной упрочняющий эффект в жаропрочных никелевых сплавах обеспечивают вторичные γ' -частицы. В условиях быстрого охлаждения в матрице формируется большое количество мелких частиц округлой или кубоидной формы, что обеспечивает высокую кратковременную прочность и сопротивление ползучести. Медленное охлаждение приводит к выделению очень крупных вторичных частиц (как правило, сложной морфологии) и пониженным прочностным характеристикам [8–15].

При термообработке крупногабаритных и сложнопрофильных заготовок дисков ГТД из жаропрочных никелевых сплавов скорость охлаждения в массивных и тонких сечениях может сильно различаться, что будет приводить к неоднородному распределению вторичных частиц γ' -фазы после закалки [16]. Это, в свою очередь, будет влиять на процесс формирования упрочняющих частиц γ' -фазы при старении и, соответственно, сказываться на механических свойствах материала [17–19].

Целью данной работы является изучение особенностей формирования упрочняющих частиц γ' -фазы в сплаве ВЖ175-ИД в процессе старения в зависимости от скорости охлаждения при закалке.

Высоколегированный жаропрочный сплав ВЖ175-ИД разработан во ФГУП «ВИАМ» и предназначен для изготовления дисков ГТД, работающих при температурах до 750°C, в том числе для двигателя ПД-14 [20–23]. Сплав ВЖ175-ИД обладает комплексом свойств, включающим высокую кратковременную и длительную прочность, сопротивление циклической усталости при рабочих температурах [21, 23].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 9.7. «Высокотемпературные деформируемые сплавы и композиционные материалы, упрочненные тугоплавкими металлическими волокнами и частицами, карбидами, нитридами и др., истираемые уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [24].

Материалы и методы

В данной работе использовали материал, изготовленный по серийной технологии, включающей вакуумную индукционную выплавку электродов, вакуумно-дуговой переплав в слитки и последующую многостадийную деформацию на гидравлических прессах.

Для термической обработки использовали камерные электрические печи лабораторного типа Nabertherm LT15/13/C450. Закалку проводили при температуре $T_{п.г\gamma'}-(10\div 15)^{\circ}\text{C}$ с разной скоростью охлаждения: быстрой $340^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и медленной $58^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Скорость охлаждения измеряли с помощью платиновой термопары, зачеканенной в центр цилиндрического контрольного образца диаметром 18 мм и длиной 70 мм. Интервал регистрации данных во время охлаждения составлял 1 с.

Исследование микроструктуры сплава ВЖ175-ИД проводили после электролитического травления на оптическом микроскопе Olympus GX-51, сканирующем электронном микроскопе Hitachi SU 8010 и просвечивающем электронном микроскопе Тесна F20. Количественный анализ частиц упрочняющей γ' -фазы выполнен в программе анализа изображений Image Expert Pro. Для каждого состояния определяли средний эквивалентный диаметр частиц ($D_{ср.экв\gamma'}$), количество измеренных частиц в каждом случае было не менее 500 шт.

Испытания на растяжение и длительную прочность проводили на цилиндрических образцах с рабочей частью диаметром $d=5$ мм и длиной $l=5d$ по ГОСТ 1497–84 и ГОСТ 10145–81 соответственно.

Результаты и обсуждение

Микроструктура

Типичная микроструктура образцов после закалки представлена на рис. 1. Размер микрозерна в образцах находился в пределах 14–22 мкм, что соответствует 8–9 баллу по ГОСТ 5639–82. Распределение частиц вторичной γ' -фазы в образцах, охлажденных со скоростью $340^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с температуры закалки, однородное (рис. 1, б, з), средний размер ($D_{ср}$) составляет 97 нм, частицы преимущественно имеют форму округлых кубов. В образцах с медленной скоростью закалки $58^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ распределение $\gamma'_{вт}$ -частиц неоднородное (рис. 1, в, д), в структуре присутствуют крупные γ' -частицы сложной формы и более мелкие кубоидные частицы, а средний размер $D_{ср}$ частиц $\gamma'_{вт}$ составляет 230 нм. Независимо от скорости охлаждения с температуры закалки между вторичными частицами γ' -фазы выделяются очень мелкие третичные частицы упрочняющей фазы.

Структурные изменения, происходящие в процессе старения при различных температурах в быстро закаленных образцах ($340^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) и в образцах с медленным охлаждением ($58^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), несколько отличаются и зависят от распределения упрочняющих γ' -частиц в матрице после закалки.

Изменение среднего размера ($D_{ср.экв\gamma'_{вт}}$) и количества вторичных частиц от температуры старения показано на рис. 2. Микроструктура и распределение вторичных частиц по размеру для каждого варианта старения показаны на рис. 3 и 4.

Старение при температуре 700°C приводит к малозаметному росту вторичных частиц γ' -фазы после закалки – увеличение среднего размера вторичных частиц относительно закаленного состояния составляет 2,6% (в случае охлаждения со скоростью $58^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с температуры закалки) и 6,5% в образцах, охлажденных со скоростью $340^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При более высокой температуре (750°C) частицы заметно увеличиваются в размере: на 21% – в образцах с быстрой закалкой и на 17% – в образцах с медленным охлаждением. Форма вторичных частиц после старения при температурах 700 и 750°C практически не меняется, при этом их количество на единицу площади уменьшается. Независимо от скорости охлаждения в образцах после старения при температурах 700 и 750°C присутствуют частицы третичной γ' -фазы, при этом видно (рис. 3, а, б и 4, а, б), что старение при 750°C приводит к укрупнению $\gamma'_{тр}$ -частиц.

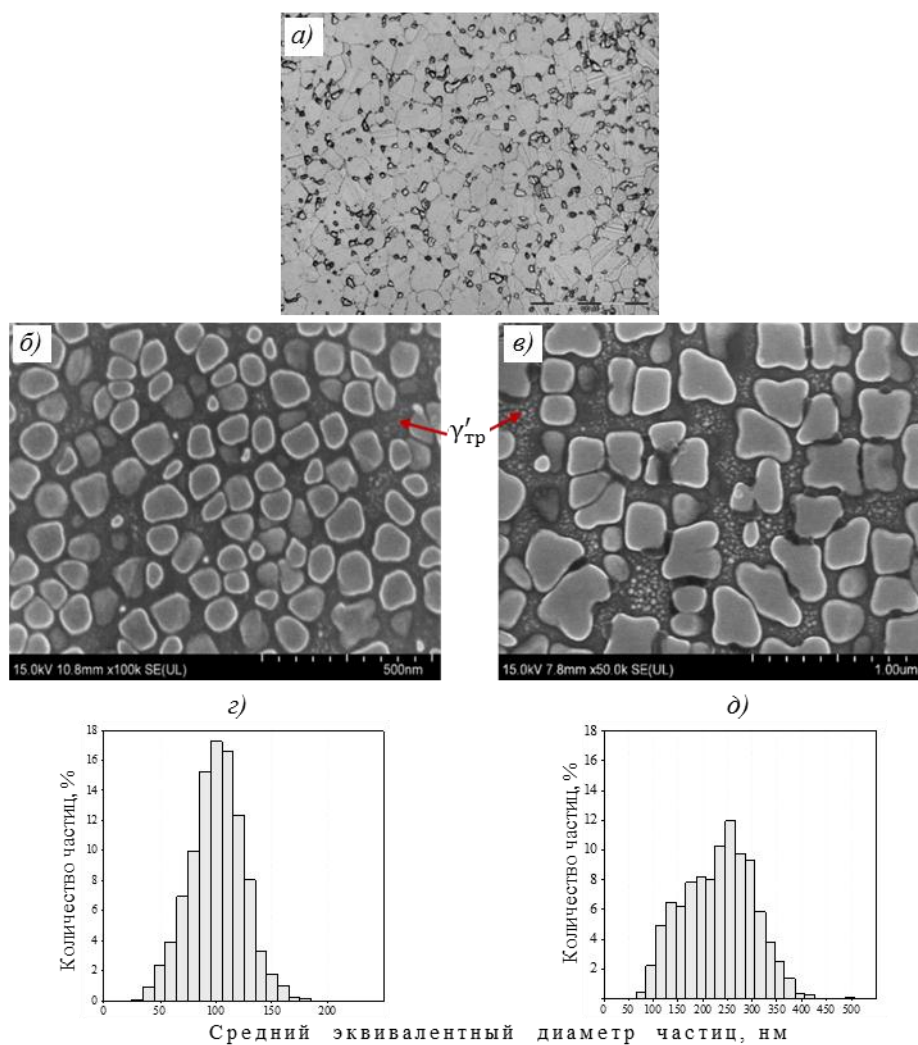


Рис. 1. Микроструктура образцов из сплава ВЖ175-ИД после закалки:
 а – микроструктура; б, в – охлаждение со скоростью 340°C/мин; г, д – охлаждение со скоростью 58°C/мин

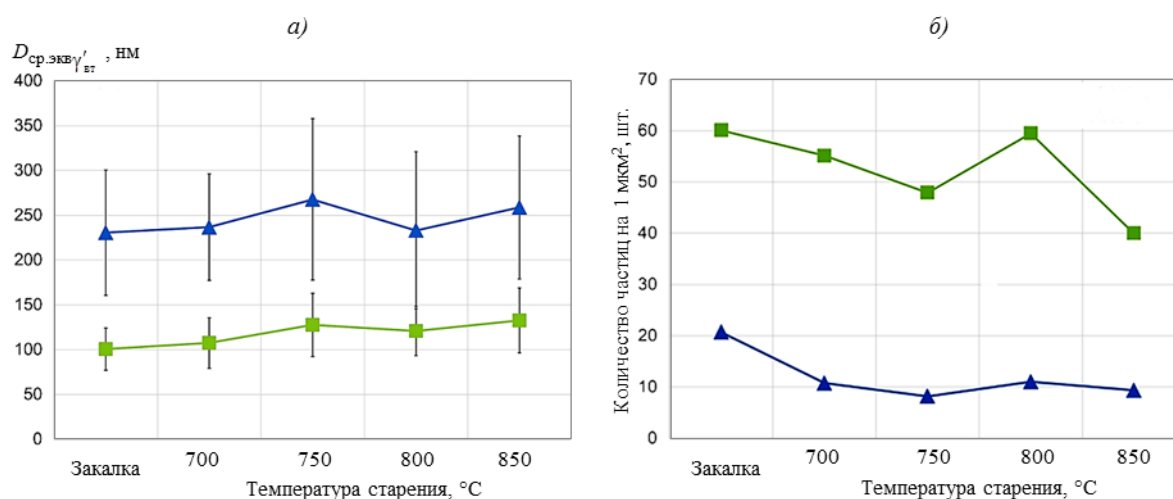


Рис. 2. Средний размер (а) и количество (б) вторичных частиц в сплаве ВЖ175-ИД после старения в течение 10 ч при различных температурах и скоростях охлаждения 58 (▲) и 340°C/мин (■)

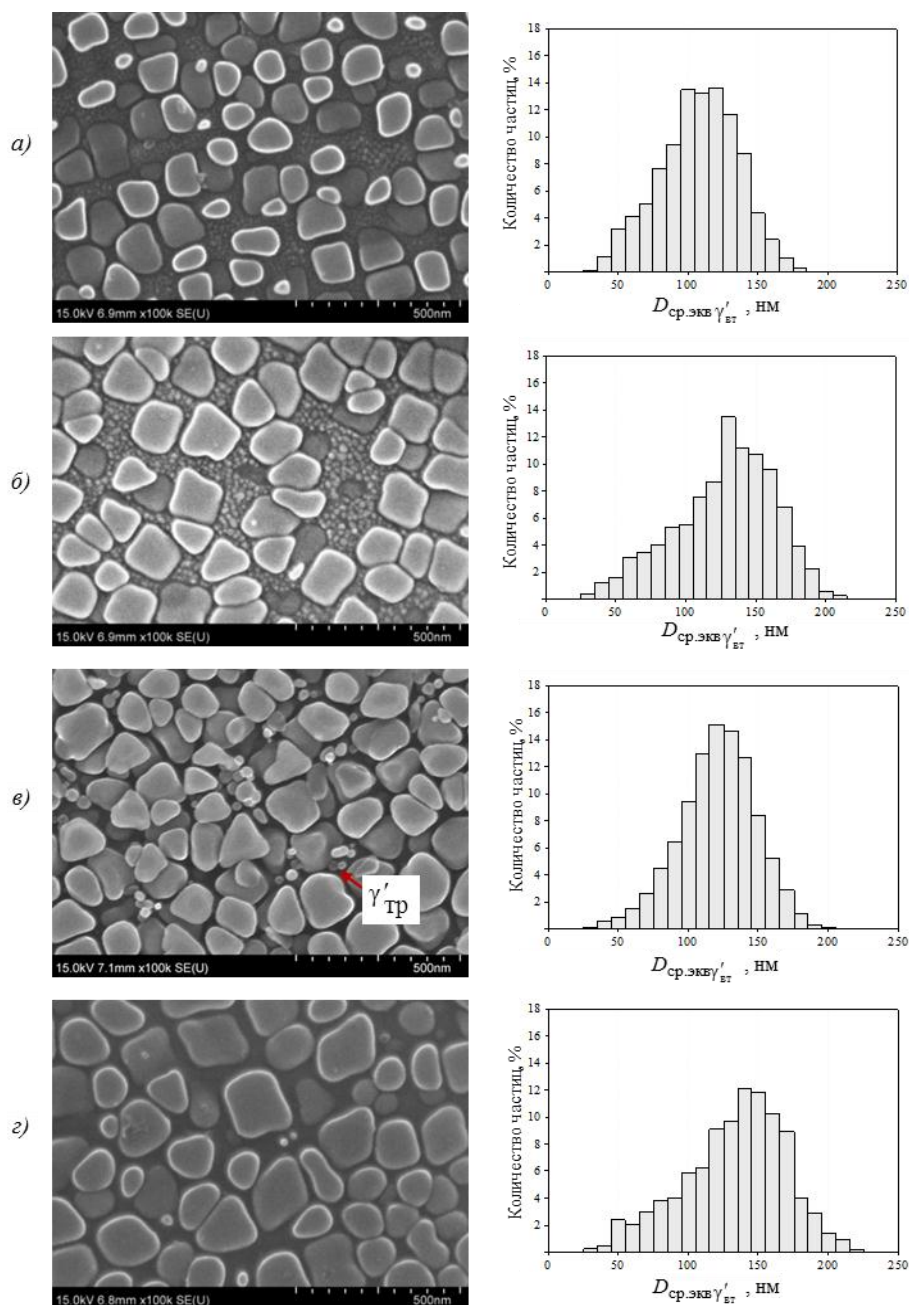


Рис. 3. Микроструктура и распределение $\gamma'_{\text{вт}}$ -частиц в образцах из сплава ВЖ175-ИД после закалки и охлаждения со скоростью 340°C/мин с температуры закалки и последующего старения в течение 10 ч при температуре 700 (а), 750 (б), 800 (в) и 850°C (г)

Старение при температуре 800°C приводит к заметным изменениям в микроструктуре сплава ВЖ175-ИД (рис. 3, в и 4, в). Размер вторичных частиц по сравнению со старением при температуре 750°C несколько снижается: на 5% – при охлаждении со скоростью 340°C/мин и на 12% – в случае охлаждения со скоростью 58°C/мин, при этом количество $\gamma'_{\text{вт}}$ -частиц увеличивается, особенно в случае быстрого охлаждения. Сравнение распределений частиц по размеру в образцах после старения при температурах 750 и 800°C (рис. 5) показывает увеличение доли более мелких и снижения количества очень крупных частиц в случае старения при температуре 800°C. Кроме того, частицы третичной фазы заметно коагулируют, а их количество явно уменьшается (рис. 3, в).

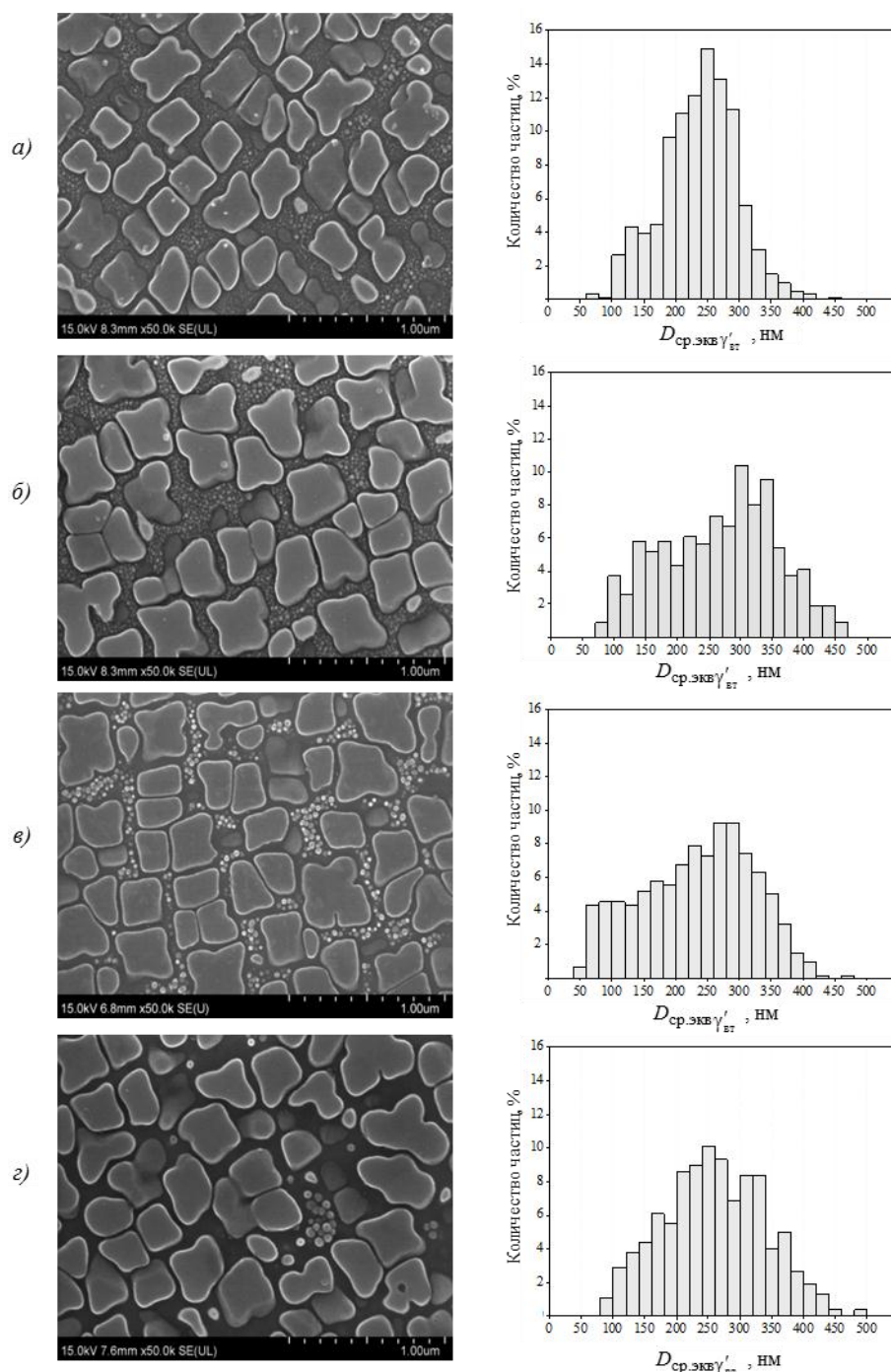


Рис. 4. Микроструктура и распределение γ'_{BT} -частиц в образцах из сплава ВЖ175-ИД после закалки и охлаждения со скоростью 58°C/мин с температуры закалки и последующего старения в течение 10 ч при температуре 700 (а), 750 (б), 800 (в) и 850°C (г)

В процессе старения образцов при температуре 850°C наблюдается рост γ'_{BT} -частиц: на 11% – в образцах с охлаждением со скоростью 58°C/мин с температуры закалки и на 24% – в образцах с быстрым охлаждением со скоростью 340°C/мин. Увеличение среднего размера вторичных частиц приблизительно такое же, как и после старения при 750°C, однако в данном случае в структуре практически отсутствуют частицы третичной фазы (рис. 3, г и 4, г).

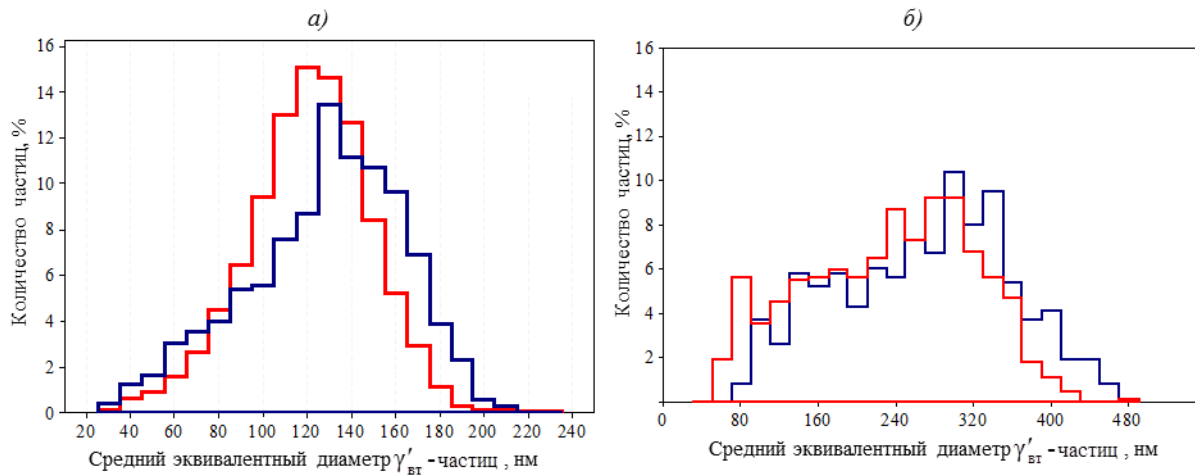


Рис. 5. Распределение $\gamma'_{вт}$ -частиц по размерам после старения при температурах 750 (—) и 850°C (—) в образцах при охлаждении со скоростью 340 (а) и 58°C/мин (б)

Результаты микроструктурных исследований показывают, что при температуре старения 800°C в сплаве ВЖ175-ИД активно протекают процессы коагуляции/растворения частиц вторичной и третичной фаз, что наиболее вероятно связано с температурой начала растворения этих частиц. Анализ результатов дифференциального термического анализа образцов из сплава ВЖ175-ИД, полученных в работе [13], показал, что температура начала растворения дисперсных частиц γ' -фазы, выделившихся при закалке, составляет приблизительно 758–760°C, что соотносится с наблюдаемыми интенсивными изменениями в микроструктуре сплава ВЖ175-ИД при температурах старения 800 и 850°C.

Очевидно, что коагуляция/растворение вторичных и третичных частиц γ' -фазы зависит как от температуры и распределения γ' -частиц после закалки, так и от продолжительности старения. Исследования образца после закалки с охлаждением со скоростью 340°C/мин и последующим старением при температуре 800°C в течение 6 ч показали, что в отличие от выдержки в течение 10 ч в структуре наблюдается больше скоагулировавших третичных частиц γ' -фазы, а средний размер $\gamma'_{вт}$ -частиц крупнее и сопоставим с размером частиц после старения при 850°C в течение 10 ч (рис. 6).

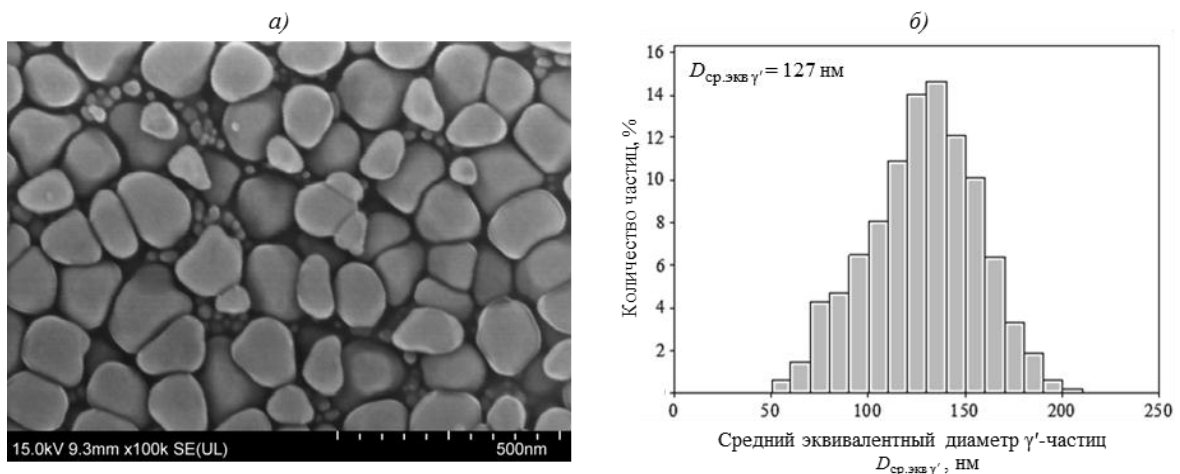


Рис. 6. Микроструктура сплава ВЖ175-ИД после закалки с охлаждением со скоростью 58°C/мин с температуры закалки и старения при 800°C в течение 6 ч

Аналогичные изменения размера вторичных частиц γ' -фазы обнаружены ранее в жаропрочном дисковом сплаве RR1000 и его модификации [18, 25, 26]. Авторами этих работ выявлено, что в ходе старения при 800°C средний размер частиц вторичной фазы не монотонно рос с течением времени, а циклически увеличивался и уменьшался по мере увеличения времени выдержки.

В случае сплава ВЖ175-ИД также можно предположить, что размер упрочняющих частиц γ' -фазы может по-разному меняться (увеличиваться или, наоборот, уменьшаться) в зависимости от продолжительности старения при конкретной температуре, что, в свою очередь, объясняет меньший размер частиц после старения при 800°C по сравнению со старением при температурах 750 и 850°C при одинаковой по продолжительности выдержке (10 ч).

Механические свойства

В жаропрочных никелевых сплавах наибольшее влияние размер и распределение вторичных частиц γ' -фазы оказывают на значения предела текучести и длительную прочность или ползучесть [7–13].

На рис. 7 приведены значения предела текучести сплава ВЖ175-ИД при 20°C после старения в течение 10 ч при различных температурах.

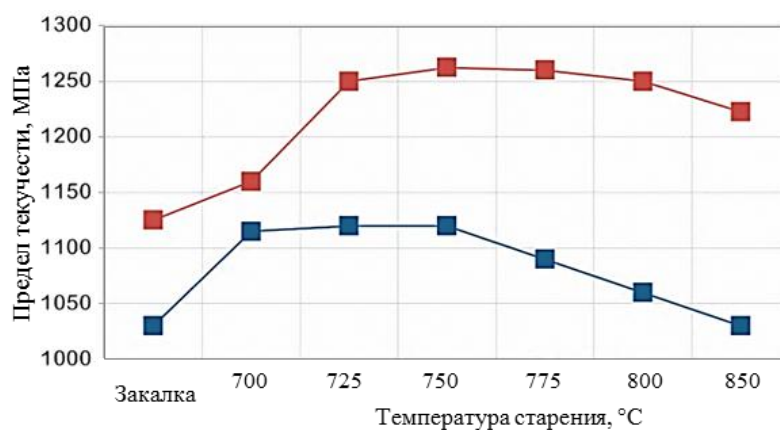


Рис. 7. Предел текучести при 20°C образцов из сплава ВЖ175-ИД со скоростью охлаждения с температуры закалки 58 (■) и 340°C/мин (■) после выдержки в течение 10 ч при разных температурах

В исходном (закаленном) состоянии у образцов, охлажденных со скоростью 340°C/мин с температуры закалки, значения предела текучести при 20°C на 95 МПа выше, чем у образцов, охлажденных со скоростью 58°C/мин, что обусловлено формированием при быстрой закалке большого количества мелких вторичных частиц γ' -фазы. Упрочняющий эффект от старения при всех исследованных температурах также выше в случае быстрого охлаждения. При этом, сопоставляя данные рис. 2 и 7, видно, что изменение значений предела текучести для каждого варианта закалки не связано с соответствующими изменениями среднего размера $\gamma'_{вт}$ -частиц, а, предположительно, обусловлены влиянием третичных частиц γ' -фазы. Для того чтобы выявить эту взаимосвязь для некоторых вариантов старения с помощью просвечивающей микроскопии получены изображения частиц третичной γ' -фазы и выполнен их количественный анализ. Результаты анализа представлены на рис. 8.

Наиболее заметно влияние частиц третичной фазы на предел текучести в образцах с медленным охлаждением (рис. 7). Так, максимальные значения предела текучести 1115–1120 МПа у образцов со скоростью охлаждения 58°C/мин наблюдаются после старения при температурах 700–750°C, когда в микроструктуре присутствует большое количество частиц третичной фазы со средним размером не более 12,5 нм. Коагуляция и растворение $\gamma'_{тр}$ -частиц при более высоких температурах старения сопровождаются постепенным снижением предела текучести. После старения при 850°C, когда в структуре остается лишь небольшое количество крупных третичных частиц размером ~39,5 нм, значение предела текучести соответствует уровню значений для материала в закаленном состоянии (1030 МПа).

В случае охлаждения со скоростью 340°C/мин влияние третичной фазы на значения предела текучести менее выражено. Наибольшие значения предела текучести 1250–1262,5 МПа наблюдаются у образцов, состаренных при температурах 725–800°C. Несмотря на то, что в процессе старения при температурах 800 и 850°C коагуляция частиц третичной фазы имеет такой же характер, как и при медленном охлаждении (рис. 8), снижение значений предела текучести существенно меньше и составляет 10 и 40 МПа соответственно (рис. 7).

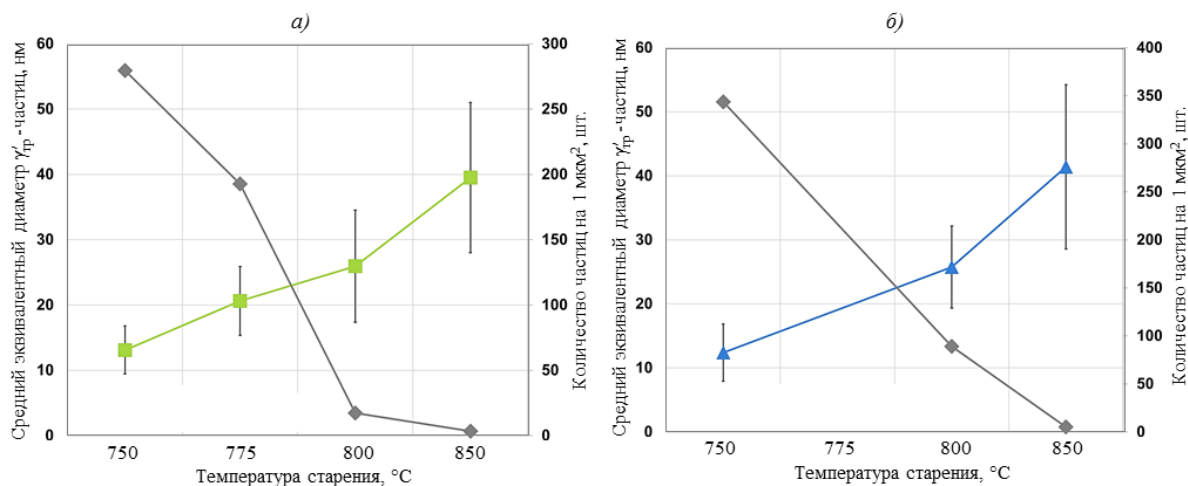


Рис. 8. Средний размер (■, ▲) и количество частиц (◆) третичной γ' -фазы в сплаве ВЖ175-ИД после закалки и старения в течение 10 ч при различных температурах и скорости охлаждения 340 (а) и 58°C/мин (б)

На рис. 9 показана зависимость предела текучести при 20°C от среднего размера частиц третичной γ' -фазы в сплаве ВЖ175-ИД для обоих вариантов охлаждения с температуры закалки. Видно, что значения предела текучести в случае быстрого охлаждения существенно меньше зависят от размера частиц третичной фазы, чем при охлаждении со скоростью 58°C/мин.

Для того чтобы оценить вклад третичной фазы в упрочнение сплава ВЖ175-ИД при высоких температурах в случае быстрого охлаждения с температуры закалки, проведены испытания на длительную прочность при температуре 650°C (рис. 10). Полученные результаты показывают, что долговечность образцов при температуре 650°C и постоянном напряжении 1050 МПа в 2 раза выше после старения при температурах 700–750°C, что, очевидно, обусловлено присутствием в структуре большого количества третичных частиц γ' -фазы.

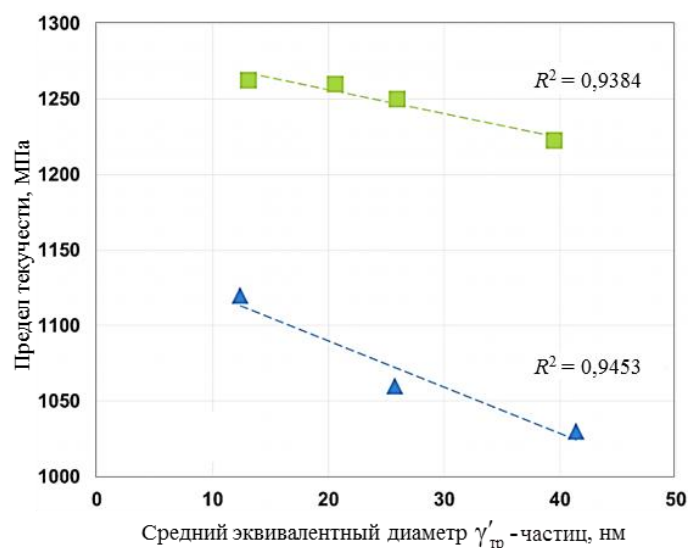


Рис. 9. Зависимость значений предела текучести при 20°C от среднего размера частиц третичной γ' -фазы при скорости охлаждения после закалки 58 (▲) и 340°C/мин (■)

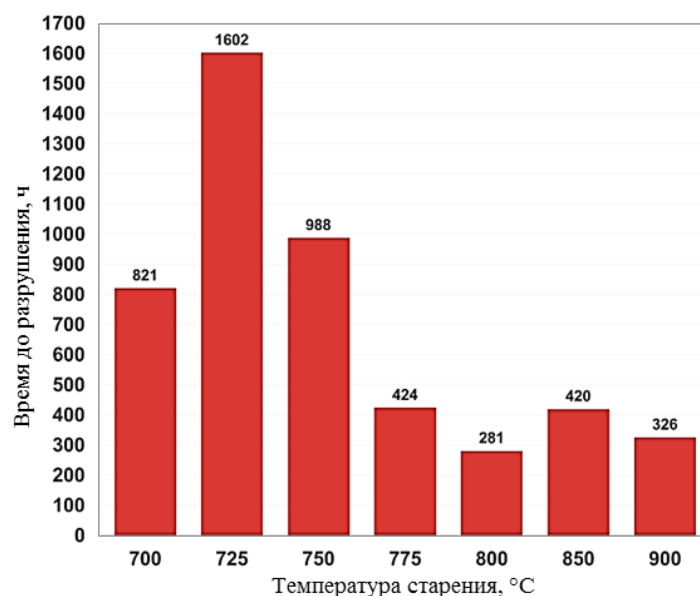


Рис. 10. Длительная прочность при температуре 650°C и напряжении 1050 МПа образцов с быстрым охлаждением со скоростью 340°C/мин

Заключения

Результаты исследования показывают, что упрочняющий эффект от старения в сплаве ВЖ175-ИД существенно выше при закалке с высокой скоростью охлаждения, что в основном обусловлено формированием в процессе охлаждения большого количества мелких вторичных частиц γ' -фазы округлой или кубоидной формы. В этом случае после старения при температурах 725–750°C в сплаве ВЖ175-ИД достигаются наиболее высокие значения предела текучести при 20°C и времени до разрушения при испытаниях на длительную прочность при температуре 650°C.

Медленное охлаждение с температуры закалки приводит к образованию крупных вторичных частиц сложной морфологии, а увеличение прочности при последующем старении в основном обусловлено частицами третичной фазы.

Наибольший упрочняющий эффект в сплаве ВЖ175-ИД достигается после старения при температурах ниже или около температуры начала растворения частиц γ' -фазы, когда в структуре формируется достаточно большое количество третичных частиц γ' -фазы со средним размером не более 20 нм. Старение при высоких температурах (800°C и более) приводит к интенсивной коагуляции и растворению третичных частиц γ' -фазы и соответствующему снижению предела текучести при 20°C, особенно в случае закалки с медленным охлаждением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Ломберг Б.С., Сидоров В.В. Приоритетные направления развития технологий производства жаропрочных материалов для авиационного двигателестроения // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2013. №3. С. 47–54.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
3. Каблов Е.Н., Алексеев А.А. Физика жаропрочности гетерофазных сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С. 44–55.
4. Reed R.C. The Superalloys fundamentals and applications // Cambridge university press. 2006. P. 73–81.
5. Kozar R.W., Suzuki A., Milligan W.W. et al. Strengthening Mechanisms in Polycrystalline Multimodal Nickel-Base Superalloys // Metallurgical and materials transactions A. 2009. Vol. 40. Issue 7. P. 1588–1603.
6. Gabb T.P., Backman D.G., Wei D.Y. et al. γ' formation in nickel-base disk superalloy // Superalloys-2000. The Minerals, Metals & Materials Society, 2000. P. 405–414.
7. Jackson M.P., Reed R.C. Heat treatment of UDIMET 720Li: the effect of microstructure on properties // Materials Science and Engineering A. 1999. Vol. 259. P. 85–97.
8. Groh J.R. Effect of cooling rate from solution heat treatment on Waspaloy microstructure and properties // Superalloys-1996. The Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 621–626.
9. Mao J., Chang K.M., Yang W. et al. Cooling precipitation and strengthening study in powder metallurgy superalloy Rene 88DT // Materials Science and Engineering. 2002. Vol. A332. P. 318–329.
10. Bhowal P.R., Wright E.F., Raymond E.L. Effects of Cooling Rate and Morphology on Creep and Stress-Rupture Properties of a Powder Metallurgy Superalloy // Metallurgical Transactions A. 1990. Vol. 21A. Issue 6. P. 1709–1717.
11. Mao J., Chang K.M., Yang W. et al. Cooling precipitation and strengthening study in powder metallurgy superalloy U720LI // Metallurgical and materials transaction A. 2001. Vol. 32. Issue 10. P. 2441–2452.
12. Perrut M., Locq D. γ' precipitation kinetics in the powder metallurgy superalloy N19 and influence of the precipitation latent heat // MATEC Web of Congerences. 2014. URL: <https://www.matec-conferences.org/> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.1051/mateconf/20141409004.
13. Летников М.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г., Бакрадзе М.М. Влияние скорости охлаждения при закалке на микроструктуру и свойства жаропрочного деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55). С. 21–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-21-30.
14. Baillif P., Lamesle P., Delagnes D. et al. Influence of the quenching rate and step-wise cooling temperatures on microstructural and tensile properties of PER72 Ni-based superalloy. URL: <https://www.matec-conferences.org/> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.1051/mateconf/20141421002.
15. Xu C., Liu F., Huang L., Jiang. L. Dependence of creep performance and microstructure evolution on solution cooling rate in a polycrystalline superalloy // Metals. 2018. Vol. 8. Issue 1. URL: www.mdpi.com/journal/metals (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.3390/met8010004.
16. Gabb T.P., Garg A., Ellis D.L., O'Connor K.M. Detailed microstructural characterization of the disk alloy ME3. URL: <https://ntrs.nasa.gov> (дата обращения: 25.08.2019).
17. Mitchell R.J., Hardy M., Preuss M., Tin S. Development of γ' morphology in P/M rotor disc alloys during heat treatment // Superalloys 2004. The Minerals, Metals & Materials Society, 2004. P. 361–370.

18. Mitchell R.J., Preuss M. Inter-Relationships between Composition, γ' Morphology, Hardness, and γ - γ' Mismatch in Advanced Polycrystalline Nickel-Base Superalloys during Aging at 800°C // Metallurgical and Materials Transactions A. 2007. Vol. 38A. P. 615–627.
19. Mitchell R.J., Preuss M., Tin S., Hardy M. The influence of cooling rate from temperatures above γ' solvus on morphology, mismatch and hardness in advanced polycrystalline nickel-base superalloys // Materials Science and Engineering A. 2008. Vol. 473. Issues 1–2. P. 158–165.
20. Ломберг Б.С., Овсебян С.В., Бакрадзе М.М. Новый жаропрочный никелевый сплав для дисков газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ) // Материаловедение. 2010. №7. С. 24–28.
21. Ломберг Б.С., Овсебян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 52–57.
22. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
23. Беляев М.С., Терентьев В.Ф., Горбовец М.А., Бакрадзе М.М., Гольдберг М.А. Малоцикловая усталость при заданной деформации и параметры упругопластического деформирования жаропрочного сплава ВЖ175 // Авиационные материалы и технологии. 2014. №54. С. 87–92. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-s4-87-92.
24. 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.
25. Chen Y., Prasath R., Slater T.J.A. et al. An investigation of diffusion – mediated cyclic coarsening and reversal coarsening in an advanced Ni-based superalloy // Acta Materialia. 2016. Vol. 110. P. 295–305.
26. Goodfellow A.J., Galindo-Nava E.I., Christofidou K.A. et al. Gamma Prime Precipitate Evolution During Aging of a Model Nickel-Based Superalloy // Metallurgical and materials transaction A. 2018. Vol. 49A. P. 718–728. URL: <http://www.link.springer.com> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.1007/s11661-017-4336-y.

УДК 669.245

Н.А. Кузьмина¹, В.А. Лифшиц², Е.Н. Потрахов², Н.Н. Потрахов²

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОТЛИВОК НИКЕЛЕВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ РЕНТГЕНОВСКИМИ ДИФРАКЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ «КАЧАНИЯ» И ЛАУЭ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-15-25

В статье сравниваются возможности рентгеновских методов «качания» и Лауэ для массового контроля качества структуры монокристаллических отливок жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС). Сделан вывод, что оба метода дают близкие результаты при определении аксиальной ориентации монокристаллов. При определении разориентации блочной субструктуры метод «качания» позволяет найти величину аксиального отклонения каждого блока относительно оси Z образца, т. е. относительно направления главного действующего напряжения, а метод Лауэ позволяет рассчитать углы разориентации блоков относительно ориентации основного кристалла. Отмечается преимущество метода Лауэ при определении угла разориентации блоков, так как он позволяет тестировать разориентацию блоков отливки сложной формы.*

Ключевые слова: монокристалл, кристаллографическая ориентация, разориентация субзерен, лауэграмма, рентгеновская дифракция.

N.A. Kuzmina¹, V.A. Lifshitz², E.N. Potrakhov², N.N. Potrakhov²

COMPARATIVE STRUCTURE CONTROL OF SINGLE-CRYSTAL CASTINGS OF NICKEL SUPERALLOYS X-RAY DIFFRACTION METHODS OF OSCILLATION AND LAUE

The article compares the possibilities of x-ray swing and Laue methods for mass control of the structure perfection of single-crystal castings of nickel heat-resistant alloys. It is concluded that both methods give similar results in determining the axial orientation of single crystals. In determining the misalignment of the block substructure, the swing method allows us to find the axial deviation of each block relative to the Z axis of the sample, that is, relative to the direction of the main acting voltage, and the Laue method allows us to calculate the angles of disorientation of the blocks relative to the orientation of the main crystal. The advantage of the method of Laue in determining the angle of disorientation blocks, as it allows you to test the disorientation of casting blocks of complex shape.

Keywords: single crystal, crystallographic orientation, subgrain disorientation, lauegram, x-ray diffraction.

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

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» [Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI» named after V.I. Ulyanov (Lenin)»]; e-mail: info@eltech-med.com

* Кристалл, занимающий в отливке наибольший объем.

Введение

Монокристаллы жаропрочных сплавов на никелевой основе используются в качестве конструкционного материала для изготовления лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) и газотурбинных установок (ГТУ), работающих в условиях воздействия высоких температур и напряжений [1–3]. Генеральный конструктор Н.Д. Кузнецов – создатель большой серии газотурбинных двигателей с высокими показателями качества – утверждал, что колесо турбины первой ступени является «солнечным сплетением» двигателя. Качественное изготовление лопаток турбины – залог надежности работы изделия.

Повышение ресурса лопаток высокотемпературных турбин связано не только с разработкой специальных литейных жаропрочных сплавов, но и с методами управления процессом кристаллизации отливки из этих сплавов, которые обеспечивают формирование заданной структуры, гарантирующей сохранение необходимых прочностных характеристик детали в течение заданного ресурса работы [4–6]. Монокристаллические турбинные лопатки из жаропрочных сплавов отличаются большой чувствительностью к степени их структурного совершенства. Качество структуры монокристалла оказывает большое влияние на упругие, прочностные и пластические характеристики изделий и является важнейшим технологическим критерием, который определяет выход годной продукции и ее себестоимость.

Монокристаллы жаропрочных сплавов в условиях дендритного роста не обладают совершенной структурой и относятся к категории несовершенных – их структура может быть фрагментирована, содержать макроблоки и посторонние кристаллы [7–9].

Информация о совершенстве структуры монокристаллов ЖНС позволяет прогнозировать свойства изделия. Качество структуры оценивается по соответствию направления главных действующих напряжений продольной оси Z изделия и кристаллографического направления структуры – аксиальная кристаллографическая ориентация (КГО). Для отливок ЖНС такими направлениями в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре являются $[001]$ и $[111]$. Другим важным критерием качества является степень монокристалличности – о качестве судят по наличию в отливке посторонних кристаллов и величине разориентации между отдельными фрагментами кристалла [10, 11]. При оценке структурного совершенства монокристаллической лопатки к различным ее частям предъявляются неодинаковые требования, зависящие от конкретных изделий и условий их работы. Допустимые отклонения от КГО и разориентации для различных изделий регламентируются производителем.

На различных этапах производства – начиная от разработки жаропрочного сплава для монокристаллического литья, испытаний образцов для получения характеристик прочности сплава и заканчивая производством монокристаллических лопаток ГТУ и ГТД – контролю совершенства структуры и определению отклонения от кристаллографической ориентации (КГО) подвергаются 100% образцов и лопаток, годных по макроструктуре. Кроме того, при использовании затравочной технологии литья контролируются также 100% затравочных заготовок и затравок.

Помимо визуального и металлографического контроля поверхности монокристаллических отливок, для оценки совершенства кристаллической структуры используются методы рентгеновской дифрактометрии: метод «качания» в монохроматическом рентгеновском излучении и метод Лауэ в излучении сплошного (белого) спектра [12]. Поскольку к различным видам монокристаллических отливок предъявляются различные требования степени совершенства структуры, а сами отливки отличаются по форме и размерам, то это определяет целесообразность применения того или иного рентгеновского метода оценки их структуры.

Цель данной статьи – сравнить возможности этих двух рентгеновских методов применительно к оценке качества структуры монокристаллических отливок ЖНС для массового контроля.

Материалы и методы

Для сравнительного тестирования методов рентгеновской дифрактометрии – метода «качания» и метода Лауэ – выбран монокристаллический образец ЖНС, полученный методом направленной кристаллизации с ориентацией продольной оси [111] и прошедший испытания на длительную прочность. Металлографическим методом выявлена блочная субструктура, состоящая по крайней мере из трех блоков. На торцевой и боковой поверхности образца видна четкая граница между двумя блоками, по которой прошла трещина при испытании на длительную прочность (рис. 1, а), а также «размытая» граница между блоками, по которой разрушения кристалла не произошло (рис. 1, б, в).

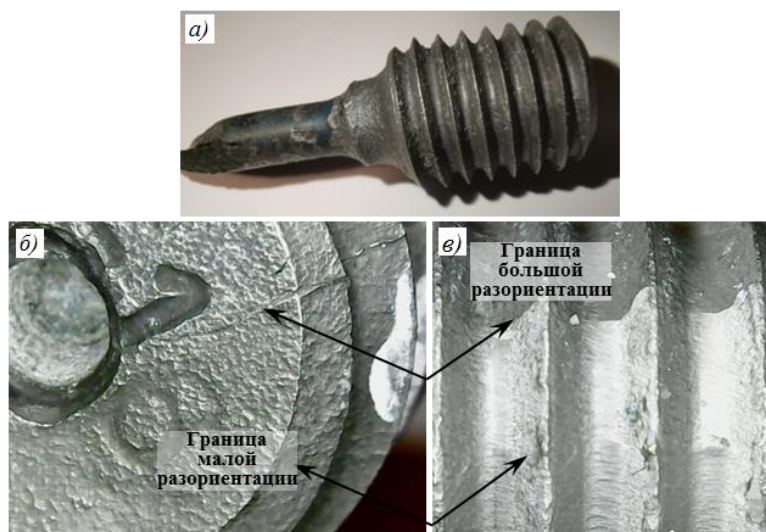


Рис. 1. Исследуемый образец жаропрочного никелевого сплава (а), разрушенный при испытаниях на длительную прочность, а также торцевая (б) и боковая (в) поверхности образца (стрелками указаны границы блоков)

Съемку осуществляли на широко распространенном рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-4 и на многофункциональной передвижной рентгенодифракционной установке ПРДУ, работающей по методу Лауэ. Основные параметры съемок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные параметры рентгеновских съемок

Характеристики	Дифрактометр ДРОН-4	Установка ПРДУ (метод Лауэ)
Материал анода рентгеновской трубки	Cu	W
Режим съемки	20 кВ, 10 мА	25 кВ, 4,5 мА
Требования к подготовке образцов	Травление. Необходимо наличие плоской площадки, перпендикулярной исследуемому направлению в отливке (например ось Z), возможность закрепления образца в держателе	Травление (в том числе на макроструктуру). Съемка возможна в любой интересующей точке поверхности отливки, выведенной на расчетное расстояние прибора (20±1 мм)
Диаметр облучаемой поверхности	12 мм	0,7 мм

Определение углового отклонения от кристаллографической аксиальной ориентации отливок ЖНС по методу «качания» осуществляется с использованием гониометрической приставки [13, 14] и основано на том, что продольная ось образца Z совмещается с оптической осью прибора (φ). На рис. 2 показано положение нормали в середине интервала ($\omega=0$). Каждый обнаруженный рефлекс $\{hkl\}$ регистрируется дважды – симметрично по обе стороны от середины интервала сканирования. При реализации метода «качания» детектор неподвижен ($2\theta=\text{const}$) – происходит быстрое вращение оси приставки φ образца вокруг нормали при движении по шкале ω . Сплошное сканирование $\omega \cdot \varphi$ обеспечивает поиск рефлексов внутри прямого кругового конуса с углом 2θ при вершине. Фиксированное положение детектора $2\theta_{(hkl)}$ для основных кристаллографических направлений в ГЦК-структуре ЖНС соответствует брэгговскому углу отражения: плоскости (004) – для направления [001], плоскости (222) – для направления [111] и плоскости (022) – для направления [011].

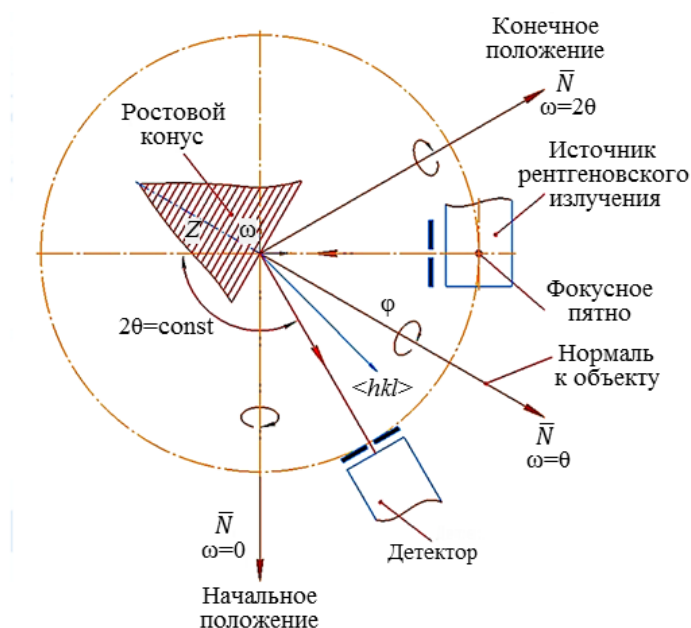


Рис. 2. Рентгенооптическая схема съемки по методу «качания» на дифрактометре ДРОН-4. Показаны положения нормали $\bar{N}$ к поверхности образца при минимальном угле ($\omega=0$), в середине интервала ($\omega=0$) и максимальном угле поворота ($\omega=2\theta$) столика образца

Отражения от плоскостей заданного кристаллографического направления $[hkl]$ фиксируются управляющим контролером и выводятся на экран компьютера в виде максимумов интенсивности. Рефлекс отражения может состоять из одного или нескольких отдельно стоящих или накладывающихся друг на друга пиков. Простой одиночный рефлекс, совпадающий с углом $\theta_{(hkl)}$, позволяет охарактеризовать структуру как монокристаллическую с нулевым отклонением выбранного кристаллографического направления структуры от нормали $\bar{N}$ к поверхности образца (нормаль должна совпадать с осью Z отливки). Одна пара симметричных относительно угла $\theta_{(hkl)}$ рефлексов характеризует монокристаллическую структуру с отклонением от нормали к поверхности образца, где величина отклонения от КГО соответствует половине углового расстояния между симметричными относительно угла $\theta_{(hkl)}$ максимумами интенсивности рефлексов. Наличие дополнительных рефлексов свидетельствуют о присутствии блоков в структуре образца.

Для данной работы образец исследован с торцевой плоскости методом «качания» в максимальном диапазоне углов $0-96$ градусов, для заданного кристаллографического направления $[111] - \theta_{(222)} = 48,1$ градуса.

Для определения отклонения от КГО методом Лауэ съемку выполняли в точках, отмеченных на этом же образце ЖНС с торцевой, а также боковой поверхности, и регистрировали обратную лауэграмму, получаемую при облучении неподвижного кристалла полихроматическим узким первичным пучком (рис. 3). По умолчанию расстояние «образец–плоскость детектора» выбирается равным 20 мм, на эту величину выставлена точка пересечения сфокусированных лазерных указателей (отклонение ± 1 мм программа учитывает автоматически при финишном совмещении меток на стереограмме и узлов стандартной сетки).

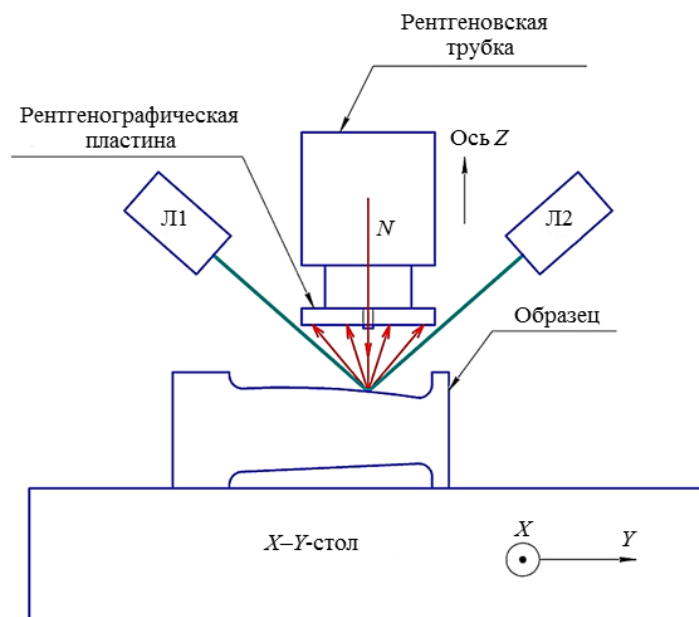


Рис. 3. Рентгенооптическая схема съемки симметричной обратной лауэграммы на установке ПРДУ (Л1, Л2 – лазерные указатели)

Возникающее рассеянное излучение регистрировали двухмерным позиционно чувствительным детектором – рентгенографической пластиной с фотостимулируемым люминофором. Затем для визуализации полученные дифракционные картины переводили в цифровой формат на сканере высокого разрешения Digora optime [15]. Обработку обратной лауэграммы кубического кристалла в программе KROS [16] выполняли в автоматическом режиме. Для лауэграммы, преобразованной в стереографическую проекцию, программа находит совпадающий с ней фрагмент стандартной сетки для расчета ГЦК-лауэграмм. При этом из углов поворота точечного комплекса кубического кристалла вокруг приборных осей X , Y и Z определяют матрицу ориентации кристалла в приборных координатах. Два элемента матрицы (косинус угла между осями $[001]$ и Z ; косинус угла между осями $[100]$ и X) дают соответственно два контролируемых параметра – аксиальную (КГО) и азимутальную составляющие ориентации кристалла. Для наглядной качественной оценки ориентации на «стереографическом треугольнике» дополнительно отображается ось первичного пучка – точка N^* .

* Точка N в стереографическом треугольнике показывает взаимное расположение вертикальной приборной оси Z и кристаллографических осей – и когда ось первичного пучка перпендикулярна поверхности образца, и когда неперпендикулярна поверхности.

В настоящее время автоматический поиск ориентации и автоматический анализ набора решений с определением минимальной разориентации лауэграмм от образцов, выращенных в направлении [111], в программе KROS находится в стадии доработки, поэтому в данной работе отклонение монокристалла с ориентировкой [111] определялось от направления [001].

Результаты и обсуждение

Съемка на дифрактометре ДРОН-4 по методу «качания»

Экспериментальная дифрактограмма – кривая «качания» – получена от направления [111] (в медном излучении при угле $\theta_{222}=48,1$ градуса). Продолжительность съемки в диапазоне углов от 0–96 градусов составила 9 мин. Шаг регистрации интенсивности по углу составляет 0,24 градуса, скорость перемещения столика образца вокруг главной оси гониометра ω : 13,3 градус/мин. На дифрактограмме видно (рис. 4), что в образце присутствуют три блока: основной кристалл характеризуется нулевым отклонением, второй блок имеет небольшое отклонение от кристаллографического направления [111] в 2,29 градуса, третий блок имеет большое отклонение в 31,3 градуса.

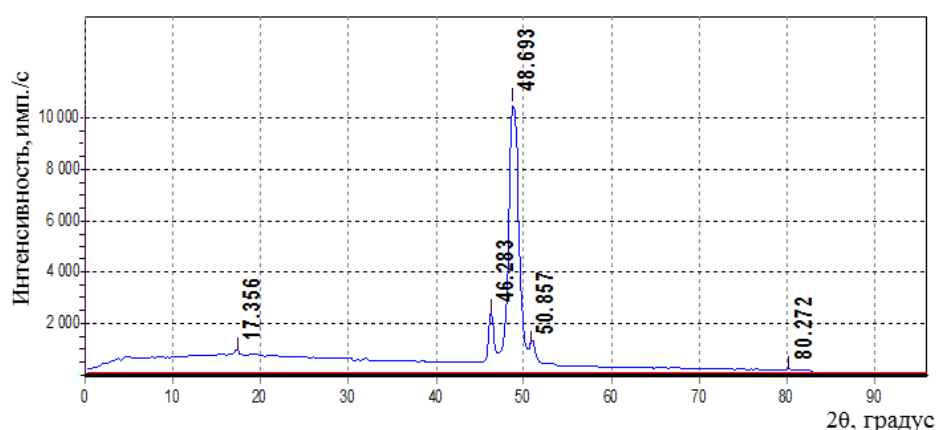


Рис. 4. Дифрактограмма – кривая «качания» образца из жаропрочного никелевого сплава с направленной структурой $\langle 111 \rangle$, снятая с торца

Полученные дифракционные рефлексы представляет собой кривые распределения величины аксиального отклонения от каждого из блоков на облучаемой поверхности. Ширина распределения может быть охарактеризована через угловую величину – ширину на полувысоте пика. Таким образом, величина отклонения от КГО может изменяться по площади образца на ширину пика на полувысоте (табл. 2).

Таблица 2

Угол отклонения от кристаллографической ориентации (КГО) и ширина распределения КГО для основного кристалла и субкристаллов образца ЖНС

Фрагменты образца	Отклонение от КГО, градус	Ширина распределения КГО (средняя для пары пиков), градус
Основной кристалл	0,12	1,18
Субкристалл с малоугловым отклонением	2,29	0,68
Субкристалл с большеугловым отклонением	31,33	0,48

Для съемки по методу «качания» образец – его плоская (в данном случае торцевая) поверхность – размещается в центре держателя и таким образом выводится в отражающее положение, согласно оптической схеме прибора. Высота линейной проекции фокуса трубки и размеры щелевых устройств дифрактометра ДРОН-4 позволяют контролировать шлифы диаметром до 12 мм. Диаметр образца в торце составляет 8 мм, получаемая дифракционная картина содержит информацию о структурном совершенстве всей исследуемой поверхности.

Получаемые на экране компьютера изображения дифракционных максимумов являются проекцией на плоскость изменения интенсивности в координатах перемещения образца по шкале ω и одновременного вращения относительно оси приставки ϕ и содержат информацию только об аксиальной составляющей отклонения каждого из блоков.

Точность вычисления угла с учетом шага регистрации интенсивности варьируется от 0,24 до 0,5 градуса.

При съемке по методу Лауэ на установке ПРДУ неподвижный кристалл облучается полихроматическим узким малорасходящимся первичным пучком острофокусной рентгеновской трубки, площадь облучения поверхности образца при этом составляет 0,4 мм². Получаемая таким образом лауэграмма содержит информацию о структурном совершенстве площадки размером 0,4 мм², т. е., можно сказать, точки. Время экспозиции зависит от степени травления поверхности и составляет обычно 4–6 мин. При тестировании структуры образца по методу Лауэ особых требований и ограничений к размеру и форме образцов не предъявляется, размерные ограничения связаны только с габаритами рентгенозащитной камеры.

Автоматизированное совмещение экспериментальной и расчетной лауэграмм дает возможность быстро (в течение 10–20 с) получить аксиальную и азимутальную составляющие точки N , т. е. выхода нормали к облучаемой поверхности на сетку гномостереографических проекций для кубической системы.

При наличии в отливке субзерен (блоков) на произвольно ориентированной поверхности образца производят парные съемки: одну съемку выполняют в области основного кристалла – рядом с границей субзерна, вторую – также рядом с границей, но в области субзерна. Перемещение точки, в которой скрещиваются пучки микролазеров (в эту точку будет направлен первичный пучок при съемке лауэграммы), производится строго поступательными подвижками образца вдоль осей X и Y и поступательным перемещением источника излучения вдоль оси Z . Из двух полученных лауэграмм после определения их матриц ориентации будет получена величина разориентации основного кристалла и субзерна.

На рис. 5 приведены результаты тестирования структуры образца с торцевой поверхности. Съемку лауэграмм проводили для каждого блока отдельно; полученные изображения обрабатывали автоматически и определяли углы разориентации основного кристалла с субзернами. Результаты расчетов представляют в графическом виде с обозначением точки нормали N к поверхности относительно кристаллографических направлений $[001]$, $[111]$ и $[011]$ и в табличной форме, где приведены углы отклонения от направлений $[001]$, $[010]$ и $[100]$. Основной кристалл (рис. 5, а) имеет отклонение от кристаллографического направления $[001]$ в 53,99 градуса, что почти равно углу между направлениями $[001]$ и $[111]$ в кубической системе. Субзерно 1 (рис. 5, б) имеет небольшой угол разориентации 2,9 градуса, а субзерно 2 имеет большую разориентацию в 30,7 градуса (рис. 5, в).

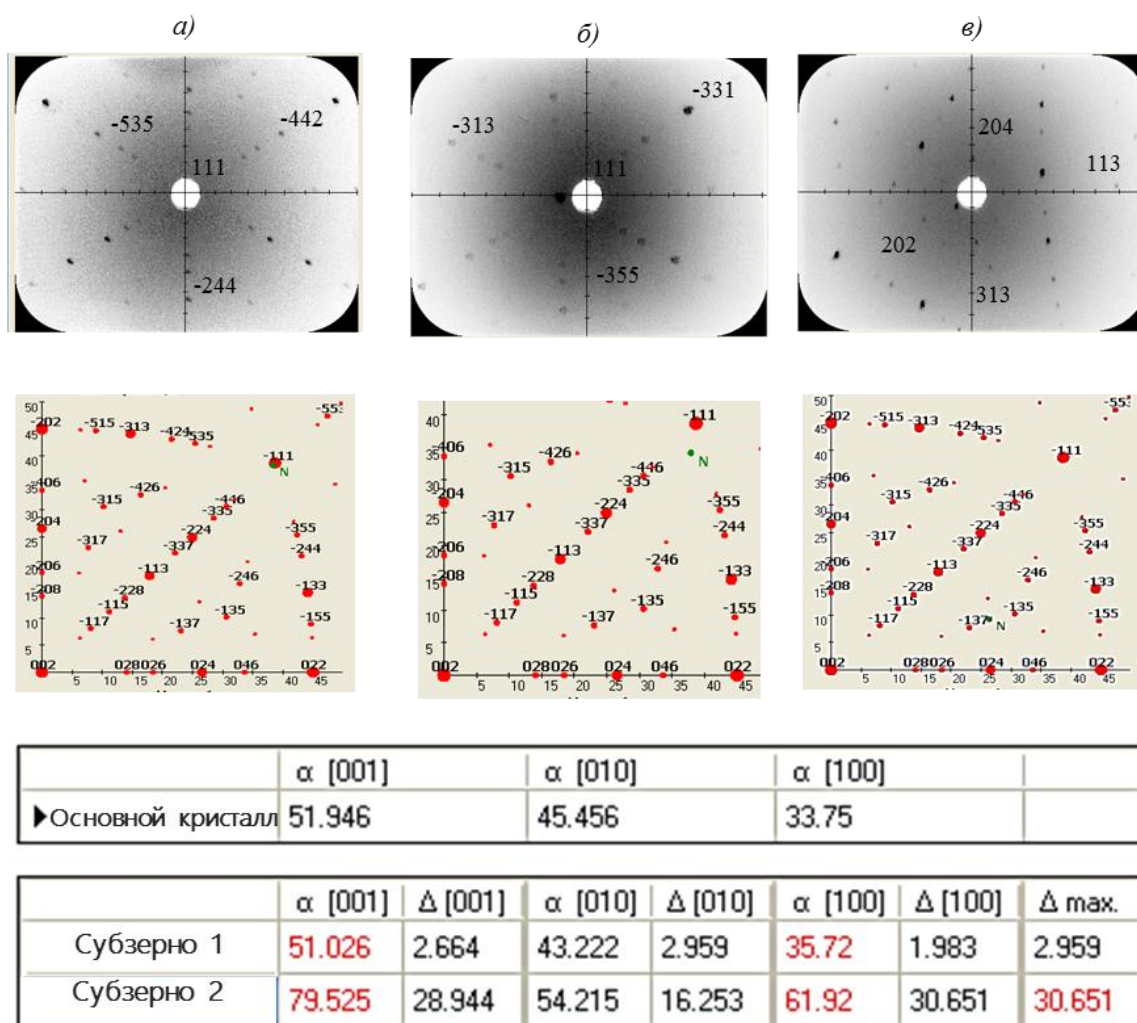


Рис. 5. Лауэграммы, снятые с торцевой поверхности монокристаллического образца с аксиальной ориентацией [111], и положение нормали к поверхности в стереографическом треугольнике. В таблице приведены углы отклонения от направлений [001], [010] и [100], а также $\Delta_{\max}$ – угол разориентации основного кристалла и субзерна (блока):

a – основной кристалл; *b* – субзерно 1 с малой разориентацией; *v* – субзерно 2 с большой разориентацией

Съемка с боковой поверхности целесообразна при наличии субзерен в структуре и главным образом предназначена для определения угла их разориентации. Для боковой цилиндрической поверхности образца параллельным перемещением удастся вывести в отражающее положение точки только от одной пары зерен, расположенных по обе стороны от границы (рис. 6).

В табл. 3 представлены для сравнения результаты измерения отклонений от КГО двумя методами с торцевой поверхности образца, а также добавлены результаты измерений по методу Лауэ с боковой поверхности образца. Оба метода могут применяться для массового контроля величины отклонения от КГО затравок, для которых монокристаллическая структура является необходимым условием годности, а также ростовых конусов образцов и лопаток из ЖНС, признанных монокристаллическими при визуальном контроле.

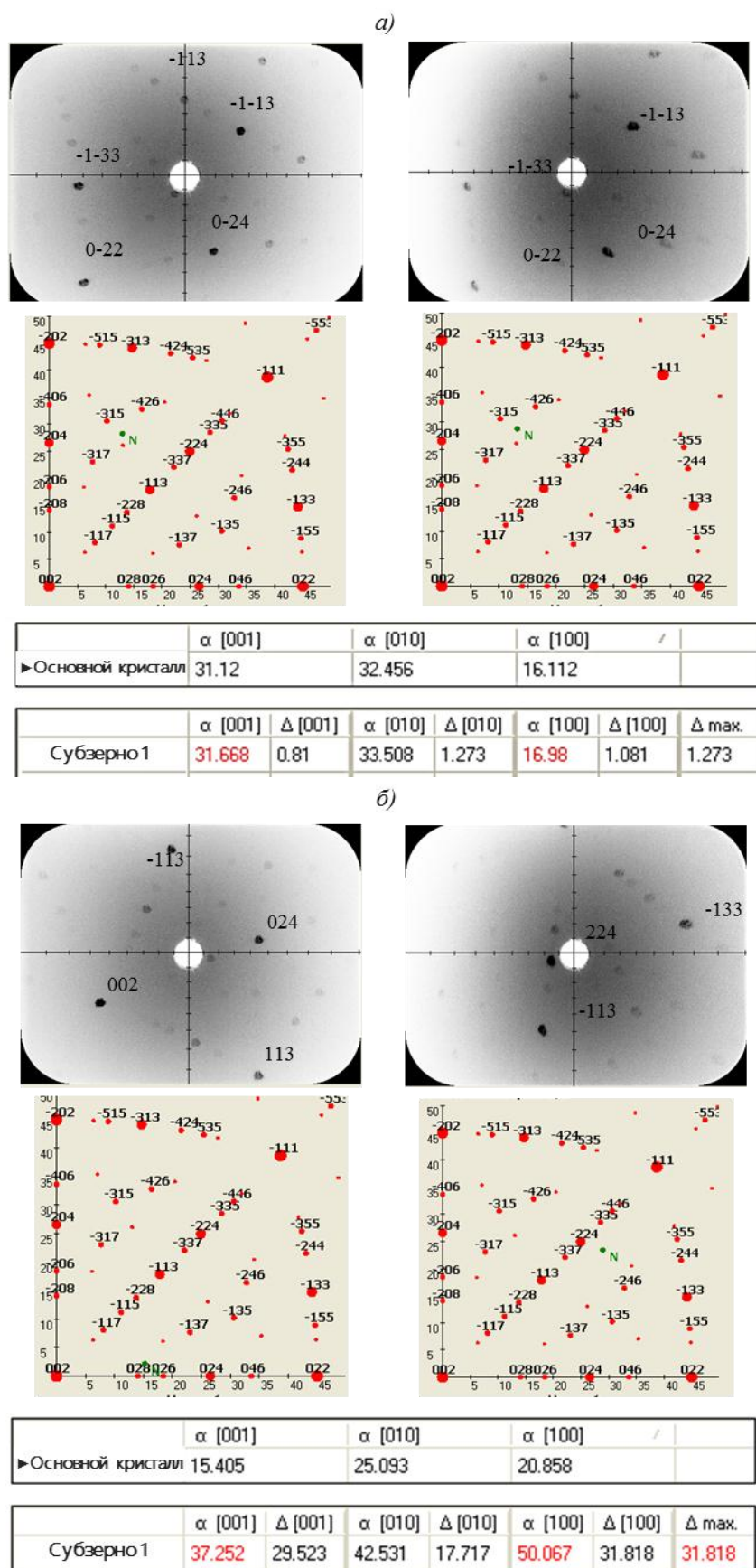


Рис. 6. Лауэграммы, снятые с боковой поверхности исследуемого образца, – основной кристалл и блоки с малой (а) и большой разориентацией (б)

**Результаты измерения аксиального отклонения кристаллографической ориентации
в исследуемом образце (основного кристалла и двух субзерен) методом «качания»
на дифрактометре ДРОН-4 и методом Лауэ на установке ПРДУ**

Установка	Основной кристалл (отклонение от КГО)	Субзерно 1 (малая разориентация)	Субзерно 2 (большая разориентация)	Место съемки на образце	Продолжи- тельность съемки, мин
	градус				
ДРОН-4	0 от направления [111]	2,3	31,5	Торец	9
		относительно оси ф вращения приставки			
ПРДУ	51,9 от направления [001]	3,0	30,7	Торец	10 (в трех точках по 200 с)
		относительно основного кристалла			
	15,4 (рис. 4); 31,1 (рис. 5) от направления [001]	1,3	31,8	Боковая поверх- ность	13 (в четырех точках по 200 с)
		относительно основного кристалла			

Следует иметь в виду, что точность двух методов при определении отклонения от КГО существенно зависит от степени совершенства кристалла, а источники ошибок могут быть качественно разными при различных методах съемки. В любом случае она ограничена точностью реза отливки, обычно не превышающей 1 градус.

Заключения

Тестируемые при производстве лопаток ГТД затравки и ростовые конусы имеют торцевую плоскую площадку, перпендикулярную продольной оси. Диаметр затравок составляет 5–7 мм, а диаметр заготовок образцов для механических испытаний находится в пределах 12 мм, что соответствует высоте стандартных щелей дифрактометра ДРОН-4. Ростовые конусы, отрезанные от отливок лопаток, при условии, что вся их поверхность попадает в зону рентгеновского облучения, также удобно тестировать методом «качания» при массовом контроле качества структуры.

Оба метода – и «качания», и Лауэ – дают практически одинаковый результат измерения аксиальной составляющей отклонения заданного кристаллографического направления от оптической оси прибора, совмещенной с исследуемым направлением в образце. Съемка одного образца занимает приблизительно одинаковое время. Поэтому оба метода могут применяться для массового контроля величины отклонения от КГО затравок, для которых монокристаллическая структура является необходимым условием годности, а также ростовых конусов образцов и лопаток из ЖНС, признанных годными по структуре при визуальном контроле.

Точность обоих методов при определении отклонения от КГО ограничена точностью реза отливки, обычно не превышающей 1 градус.

Если при визуальном контроле отливки обнаружена субструктура, то необходимо определить аксиальную составляющую разориентации субзерен методом «качания» и при условии, что она не превышает требуемую по техническим условиям величину, отливку можно дополнительно протестировать методом Лауэ. Это позволит определить дополнительно к аксиальному еще и азимутальное отклонение для каждого блока структуры – положение точки выхода оси Z образца (при условии, что она совмещена с нормалью к исследуемой поверхности) относительно кристаллографических направлений [001], [111] и [011] (в стереографическом треугольнике), а также автоматически рассчитать угол разориентации основного кристалла и субзерен относительно друг друга.

Для определения угла разориентации основного кристалла и субзерен на поверхности отливки из ЖНС сложной формы удобен метод Лауэ. Он позволяет получать дифракционную картину практически с любой точки поверхности, протравленной на макроструктуру, и автоматически рассчитать углы разориентации блоков. При этом особых требований и ограничений к размеру и форме образцов не предъявляется, размерные ограничения связаны только с габаритами рентгенозащитной камеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 72–103. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.
2. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
3. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Демонис И.М. Технология получения монокристаллических отливок турбинных лопаток ГТД заданной кристаллографической ориентации из ренийсодержащих жаропрочных сплавов // *Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина*. М.: Наука, 2006. С. 206–219.
4. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Каблов Д.Е. Особенности структуры и жаропрочных свойств монокристаллов <001> высокорениевого никелевого жаропрочного сплава, полученного в условиях высокоградиентной направленной кристаллизации // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 25–31.
5. Каблов Е.Н., Бондаренко Ю.А., Ечин А.Б. Исследование влияния переменного управляемого температурного градиента на особенности структуры, фазовый состав, свойства высокотемпературных жаропрочных сплавов при их направленной кристаллизации // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2016. №6 (111). С. 43–61.
6. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Орехов Н.Г., Голубовский Е.Р. Анизотропия прочностных характеристик монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2005. Спецвыпуск. С. 225–236.
7. Толорайя В.Н., Каблов Е.Н., Орехов Н.Г., Остроухова Г.А. Структура и ростовые дефекты монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2005. Спецвыпуск. С. 190–202.
8. Назаркин Р.М., Колодочкина В.Г., Оспенникова О.Г., Орлов М.Р. Изменения микроструктуры монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов в процессе длительной эксплуатации турбинных лопаток // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 9–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-9-17.
9. Назаркин Р.М. Рентгенодифракционные методики прецизионного определения параметров кристаллических решеток никелевых жаропрочных сплавов (краткий обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-41-48.
10. Хаютин С.Г. О разориентации зерен при направленной кристаллизации // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2007. №6. С. 42–43.
11. Сидохин Е.Ф., Сидохин Ф.А., Хаютин С.Г. О субструктуре монокристаллических лопаток ГТД // *Авиационная промышленность*. 2009. №1. С. 34–36.
12. Сидохин Ф.А., Сидохин А.Ф., Сидохин Е.Ф. Об определении кристаллографической ориентации монокристаллов методом Лауэ // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75. №1. С. 35–37.
13. Лисойван В.И., Заднепровский Г.М. К методике определения ориентации кристаллографической плоскости в монокристалле на дифрактометре // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*. 1969. Вып. 4. С. 64–70.
14. Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия монокристаллов. Л.: Машиностроение, 1973. 256 с.
15. Потрахов Н.Н., Хаютин С.Г., Лифшиц В.А., Осес Р. Установка ПРДУ-КРОС для экспрессного определения кристаллографической ориентации кубических монокристаллов по обратным лауэграммам // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. №8. С. 27–30.
16. Осес Р., Лифшиц В.А., Потрахов Е.Н., Потрахов Н.Н. Программа расшифровки обратных лауэграмм ГЦК-монокристаллов для определения кристаллографической ориентации образцов (КГО-анализ): свид. о гос. рег. Программы для ЭВМ. №201164448. 2011.

УДК 669.295

О.Г. Оспенникова¹, В.И. Лукин¹, А.Н. Афанасьев-Ходыкин¹, И.А. Галушка¹**ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФУЗИОННОЙ ПАЙКИ КОНСТРУКЦИИ ТИПА «БЛИСК» ИЗ РАЗНОИМЕННЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-26-37

Представлены результаты работ по разработке технологии изготовления конструкции типа «блиск» с использованием неразъемного соединения методом высокотемпературной диффузионной пайки. Разработан припой для пайки никелевых жаропрочных сплавов в разноименном сочетании, обеспечивающий длительную прочность паяного соединения на уровне 0,8–0,9 от прочности наименее прочного из соединяемых материалов. Исследовано влияние режимов термической обработки на микроструктуру и прочность паяного шва. Разработана технология пайки разноименных никелевых жаропрочных сплавов, применительно к конструкции типа «блиск». Приведены результаты натурных испытаний биметаллического образца-демонстратора конструкции типа «блиск».

Ключевые слова: пайка, высокотемпературная пайка, жаропрочные сплавы, биметаллическая конструкция типа «блиск»

O.G. Ospennikova¹, V.I. Lukin¹, A.N. Afanasev-Khodykin¹, I.A. Galushka¹**TECHNOLOGY OF THE HIGH TEMPERATURE DIFFUSIVE BRAZING OF A BIMETALLIC «BLISK» DESIGN**

The article presents the results of the development a manufacturing technology for the construction type «blisk» design constructed with a permanent joint with the method of a high-temperature diffusion brazing. The brazing alloy for brazing nickel-based superalloys in bimetallic combinations, that provide a long-term strength of the brazing joint at the level of strength 0,8–0,9 from the least durable of the materials was developed. The influence of heat treatment on microstructure and strength of the brazing joint was investigated. The technology of brazing bimetallic nickel-based superalloys for «blisk» design was developed. Test of a bimetallic specimen of a «blisk» design demonstrator was carried out.

Keywords: brazing, a high-temperature diffusion brazing, nickel-based superalloys, bimetallic «blisk» design.

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

Введение

Одной из основных тенденций в современном газотурбостроении является повышение весовой эффективности газотурбинного двигателя. Для этого, наряду с применением новых материалов с высокими удельными характеристиками, разрабатываются и внедряются новые эффективные конструкционные решения, направленные на снижение массогабаритных показателей узлов ГТД. Одним из таких решений является применение ротора рабочего колеса турбины конструкции типа «блиск» без использования разъемного соединения диска с лопатками [1–4].

При проектировании рабочего колеса турбины следует учитывать, что наиболее нагруженной частью изделия является соединение диска с лопатками, которое работает при наиболее неблагоприятных условиях. Традиционно соединение лопаток с диском

выполняется с применением разъемного соединения типа «елочка». Использование особой клиновидной формы в замковой части лопаток и диска позволяет равномерно распределить возникающие в процессе работы напряжения. Подобное соединение обеспечивает минимальный уровень контактных напряжений, однако требует значительного увеличения сечения лопаток и обода диска в местах соединения. Кроме того, из-за особенностей конструкции соединения, требуется применять специальные стопорные элементы, исключающие перемещение лопатки в осевом (относительно диска) направлении. Как результат, это приводит к значительному повышению массогабаритных показателей изделия [5].

Одним из способов решения данной проблемы является замена разъемного механического соединения диска с лопатками на неразъемный тип соединения. Данное решение позволяет обеспечить равномерное распределение нагрузки, возникающей в зоне контакта, а также исключить применение дополнительных стопорных крепежных элементов. Как результат, сечение диска и лопаток в месте контакта может быть уменьшено, что приводит к значительному снижению массы рабочего колеса (по теоретическим расчетам – до 30%) без снижения надежности изделия в целом [6–8].

Традиционная конструкция типа «блиск» предполагает изготовление диска и лопаток из одного материала как одно целое. Однако применение одного сплава при изготовлении лопаток и диска существенно ограничивает характеристики конечного изделия. В связи с этим наиболее перспективным вариантом конструктивного оформления является конструкция типа «блиск», выполненная из разноименных материалов, выбранных исходя из условий работы каждого элемента рабочего колеса. В процессе работы в области пера лопаток температуры достигают 1100–1150°C и основными параметрами при выборе применяемого материала являются высокая жаропрочность и длительная прочность, в то время как температуры на массивном диске не поднимаются выше 800–850°C и важнейшими характеристиками для выбранного материала являются повышенная длительная прочность и сопротивление усталости [9]. Рассматривая перспективные сочетания сплавов при изготовлении биметаллической конструкции типа «блиск», можно выделить группу жаропрочных никелевых сплавов, в которой литейный монокристаллический сплав ВКНА-25 будет применим как материал лопаток, а жаропрочный деформируемый сплав ЭП975 – как материал диска [10–15].

Рассматривая методы получения неразъемного соединения, следует учесть ограничения, накладываемые соединяемыми материалами. Так, высокая склонность никелевых жаропрочных сплавов к образованию горячих трещин из-за высокого содержания в них γ' -фазы затрудняет применение традиционных методов сварки плавлением [16]. Как следствие, для изготовления биметаллической конструкции типа «блиск» возникает необходимость в разработке технологии получения высокопрочного неразъемного соединения, выполненного из разноименных никелевых жаропрочных сплавов, с учетом как технологических особенностей работы изделия, так и выбранного сочетания материалов.

Среди методов получения неразъемного соединения можно выделить следующие технологии: горячее изостатическое прессование (ГИП) порошкового диска совместно с лопатками, линейная сварка трением, диффузионная сварка и высокотемпературная диффузионная пайка. Каждая из представленных технологий обладает своими особенностями при реализации [17–19].

В данной работе в качестве метода получения биметаллической конструкции типа «блиск» выбран метод высокотемпературной пайки. Данная технология обеспечивает ряд преимуществ перед остальными технологиями, в частности:

- реализация технологии не требует применения сложного дорогостоящего оборудования и может быть применена на вакуумных печах сопротивления, имеющихся на большинстве предприятий авиационной отрасли;

– позиционирование лопаток может быть реализовано за счет пазов в диске, что исключает необходимость применения сложной оснастки;

– при реализации технологии применительно к существующему технологическому процессу изготовления рабочих колес вносимые изменения будут минимальны и в основном связаны с упрощением технологических процессов и снижением трудоемкости.

Однако для успешной реализации выбранной технологии необходимо разработать припой и технологию пайки разноименного сочетания жаропрочных никелевых сплавов, которые обеспечат высокие прочностные свойства паяных соединений на уровне соединяемых материалов.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.9. «Припои и технологии высокотемпературной диффузионной пайки с компьютерным управлением технологическими параметрами для формирования оптимальной структуры паяного соединения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 20].

Материалы и методы

Контроль химического состава никелевых жаропрочных сплавов осуществляли в условиях ФГУП «ВИАМ» методами атомно-эмиссионной спектрометрии и атомно-эмиссионного спектрального анализа. Для определения химического состава образцов использовали оптический спектрометр. Содержание углерода определяли на анализаторе Leco CS600, а содержание газов (кислорода и азота) – на анализаторе Leco TSN600.

Монокристаллические образцы и лопатки из сплава ВКНА-25 изготавливали на установке направленной кристаллизации с жидкометаллическим охладителем УВНК-9А. Заготовки из жаропрочного деформируемого сплава ЭП975 получали методом индукционной выплавки с последующим вакуумно-дуговым переплавом и высокотемпературной деформацией. Выплавку опытных композиций припоя производили в атмосфере аргона в электродуговой печи с нерасходуемым электродом.

При выборе припоя и отработке режимов термической обработки паяных соединений использовали два типа образцов: плоский образец-шайба и образец с клиновым зазором. На плоских образцах-шайбах определяли угол смачивания по ГОСТ 23904–79 и оценивали величину эрозионной активности припоев по отношению к соединяемым сплавам марок ВКНА-25 и ЭП975. На образцах с клиновым зазором определяли ширину зоны диффузионного влияния припоя на основной материал и величину изотермически отвердевшего зазора, т. е. зазора в паяном соединении, при котором сплошные эвтектические прослойки отсутствуют.

Микроструктуру паяного соединения исследовали методами оптической и растровой электронной микроскопии. Величину эрозионного взаимодействия припоев с основным материалом, угол смачивания и величину изотермически отвердевшего зазора определяли на оптическом микроскопе OlympusGx51 при увеличении $\times(50-500)$. Исследование основных характеристик микроструктуры (морфологию и распределение структурных составляющих) проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV. Кроме того, проведен микрорентгеноспектральный анализ, благодаря которому получена информация о химическом составе отдельных фаз и участков микроструктуры паяных соединений и соединяемых материалов.

Для механических испытаний использовали стыковые образцы шифра Н03-025, изготовленные из цилиндрических заготовок.

Испытания образца-демонстратора конструкции типа «блиск» проводили на разгонной установке, состоящей из герметичной разгонной камеры и воздушной турбины, обеспечивающей максимальную скорость вращения ротора 45000 об/мин.

Результаты и обсуждение

Выбор припоя для пайки сплавов ЭП975 и ВКНА-25 проводили с учетом особенностей соединяемых материалов и режимов их термических обработок. В процессе выбора температуры пайки учитывали, что:

– деформируемый сплав ЭП975 требует проведения специальной термической обработки при температуре 1190–1220°C [21] для обеспечения высокого уровня прочностных свойств;

– интерметаллидный сплав ВКНА-25 не требует проведения закалки и старения, но в процессе пайки на механически обработанных поверхностях при температуре выше температуры рекристаллизации могут протекать рекристаллизационные процессы, снижающие механическую прочность отливок.

Для определения температуры рекристаллизации сплава ВКНА-25 (температуры нагрева, свыше которой происходит рекристаллизация механически обработанных поверхностей) шлифованные шайбы из сплава ВКНА-25 подвергали вакуумной термической обработке (ВТО) при различных температурах в интервале 1200–1260°C. После чего поперечные шлифы шайб исследовали с помощью растровой электронной микроскопии. Характерные микроструктуры образцов приведены на рис. 1. Видно, что ВТО при температуре не более 1220°C (рис. 1, а, б) не приводит к рекристаллизации отливок из сплава ВКНА-25, поэтому температура пайки сплава ВКНА-25 должна быть не более 1220°C для исключения процессов рекристаллизации.

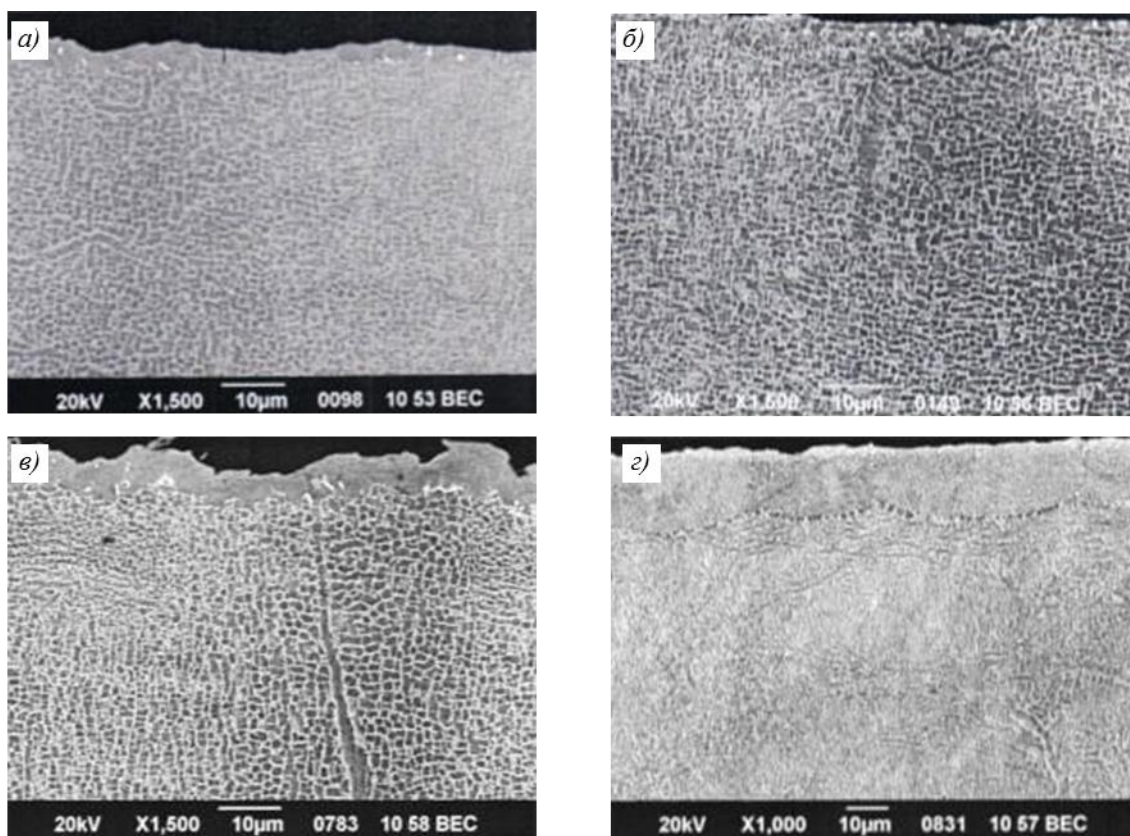


Рис. 1. Микроструктура приповерхностной зоны и основного материала образца из сплава ВКНА-25 (образцы а–г расположены по увеличению температуры нагрева)

Для пайки сплавов ЭП975 и ВКНА-25 опробованы серийные припои марок ВПр50, ВПр42, ВПр48, ВПр47, ВПр24. Выбранные припои предназначены для пайки никелевых жаропрочных сплавов, обеспечивают температуру пайки в необходимом

интервале температур и благодаря сложному многокомпонентному составу обеспечивают высокие значения прочности паяных соединений. При опробовании серийных припоев оценивали такие технологические характеристики припоев, как площадь растекания, эрозионная активность по отношению к соединяемым материалам и величина изотермически отвердевшего зазора. Площадь растекания и эрозионная активность припоев определяют их технологичность, а величина изотермически отвердевшего зазора, с одной стороны, характеризует склонность припоя к упрочнению паяного соединения в процессе изотермической выдержки, а с другой – величину сборочных зазоров, которую необходимо обеспечить для получения высокой прочности паяных соединений [21–24]. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Технологические характеристики припоев
для пайки сочетания сплавов ЭП975 и ВКНА-25**

Припой	Эрозионная активность, мкм		Площадь растекания, мм ²	Величина изотермически отвердевшего зазора, мкм	Внешний вид пробы на растекаемость
	ВКНА-25	ЭП975			
ВПр24	118	45	130	30	
ВПр47	70	86	91,5	50	
ВПр48	115	183	132	50	
ВПр42	252	137	304	75	
ВПр50	212	259	231	95	
ВПр56	80	20	115,70	106	

Из приведенных результатов исследований видно, что:

– припой марок ВПр42 и ВПр50 обладают избыточной растекаемостью и большой эрозионной активностью по отношению к обоим соединяемым материалам. Это обусловлено значительным перегревом при пайке (1220°C) относительно их температур полного расплавления (1090 и 1120°C соответственно). Избыточная растекаемость делает данные припои нетехнологичными при данных условиях пайки и сильно затрудняет отработку технологии пайки на изделии;

– припой ВПр24 при значительной эрозионной активности по отношению к сплаву ВКНА-25 не склонен к диффузионному отверждению. Для обеспечения высокой прочности паяных соединений при пайке необходимо будет обеспечить сборочные зазоры не более 30 мкм, что, с одной стороны, затруднительно технологически, с другой – будет способствовать формированию пористости в протяженных паяных соединениях;

– припой ВПр47 при относительно небольшой эрозионной активности по отношению к обоим соединяемым материалам обладает малой площадью растекания и невысокой склонностью к диффузионному отверждению. Из-за малой площади растекания достаточно сложно будет сформировать качественное (бездефектное) паяное соединение с большой протяженностью, необходимое для соединения лопаток с диском;

– припой ВПр48 при высокой эрозионной активности по отношению к сплаву ЭП975 также обладает невысокой склонностью к диффузионному отверждению.

Таким образом, все опробованные припои имеют существенные недостатки, которые не позволят получить качественные высокопрочные паяные соединения применительно к данным условиям пайки. Поэтому проведена работа по разработке нового припоя для пайки сплавов ЭП975 и ВКНА-25 применительно к конструкции типа «блиск», обладающего оптимальным комплексом технологических характеристик для данных условий пайки. Разработку припоя вели с использованием математического моделирования. В качестве системы легирования принята система Ni–Co–Cr–Al–Ti–Nb–B. Такой сложный многокомпонентный состав припоя близок к составам соединяемых материалов и должен обеспечить высокую жаропрочность паяного шва. В качестве основных элементов, подвергаемых варьированию, выбраны Ti, Nb и B, оказывающие наиболее существенное влияние на технологические характеристики припоя данной системы легирования. В качестве функций отклика исследовали площадь растекания, эрозионную активность по отношению к соединяемым материалам и величину изотермически отвердевшего зазора. По результатам проведенных исследований разработан припой марки ВПр56, обеспечивающий:

- минимальную эрозию основных материалов;
- высокие технологические характеристики припоя (смачиваемость, растекаемость) при температуре пайки, оптимальной для данного сочетания материалов;
- высокую склонность к диффузионному отверждению.

Технологические характеристики нового припоя в сравнении с серийными припоями приведены в табл. 1.

При кристаллизации припоя в паяном соединении, как правило, возникает неоднородность состава. Микроструктура паяного шва при пайке никелевыми сложнолегированными припоями обычно представлена зернами γ -твердого раствора, выделениями упрочняющей γ' -фазы и большим количеством боридной эвтектики, образующей сплошные прослойки между зернами. Обычно эвтектические прослойки обладают высокой хрупкостью и в результате сплошного характера выделения снижают прочность паяных соединений. Для уменьшения количества эвтектических выделений и смены их характера со сплошного на точечный применяется гомогенизирующая термическая

обработка (ГТО), при которой содержание бора и других элементов, формирующих эвтекктическую фазу, уменьшается в паяном шве вследствие их диффузии в основной материал. Как результат, применение ГТО позволяет значительно повысить прочность паяных соединений.

Для установления оптимальной длительности выдержки при гомогенизирующем отжиге исследовали структурные изменения в паяном шве: определяли величину изотермически отвердевшего зазора и ширину зоны диффузионного взаимодействия сплавов ЭП975 и ВКНА-25 с припоем ВПр56 в зависимости от продолжительности выдержки, которую определяли исходя из условий совместимости с режимом термической обработки сплава ЭП975. Результаты оценки представлены в табл. 2. Характерные микроструктуры паяных соединений сплавов ЭП975 и ВКНА-25 после ГТО по различным режимам приведены на рис. 2.

Таблица 2

**Влияние режима гомогенизирующей термической обработки (ГТО)
на микроструктуру паяного шва**

Условный номер режима ГТО	Величина изотермически отвердевшего зазора, мкм	Ширина зоны диффузионного взаимодействия, мкм, сплава	
		ВКНА-25	ЭП975
1	120	30	100
2	180	40	110
3	210	55	155

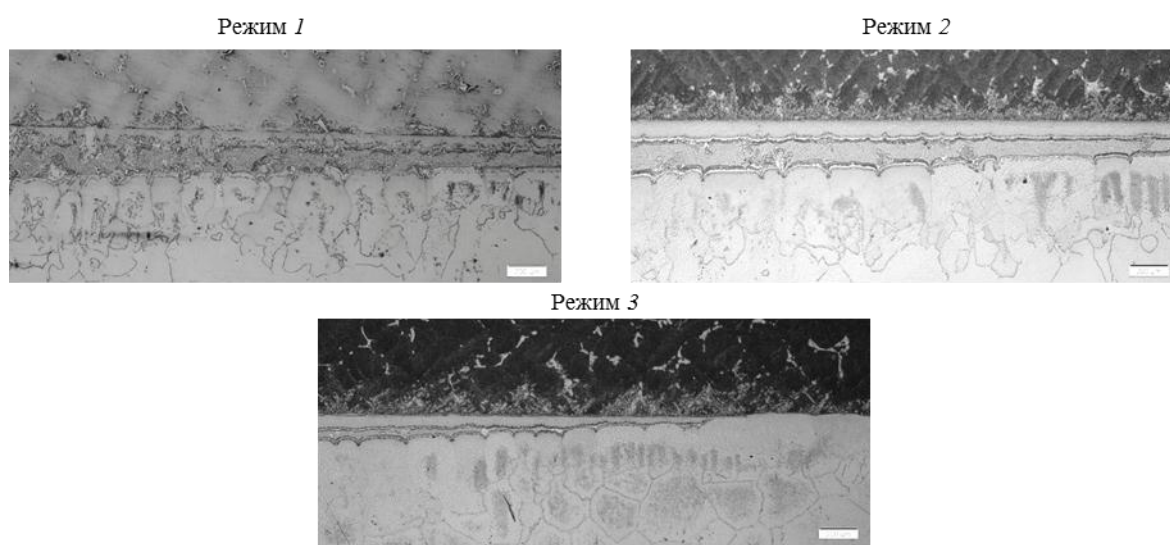


Рис. 2. Микроструктура клиновидных паяных соединений сплавов ЭП975 и ВКНА-25 после гомогенизирующей термической обработки, проведенной по различным режимам

Из приведенных данных видно, что с увеличением длительности выдержки при ГТО увеличивается величина изотермически отвердевшего зазора. Характер выделения эвтекктических включений сменяется со сплошного непрерывного слоя в середине зазора на точечный в виде отдельных включений между зернами γ -твердого раствора. Полученные данные показали, что диффузионный взаимообмен легирующими элементами между паяным швом и сплавом ЭП975 значительно более интенсивный (зона диффузионного влияния 100–155 мкм), чем со сплавом ВКНА-25 (30–55 мкм). Исследования микроструктуры диффузионных зон в основном материале вблизи паяного соединения,

выполненного припоем ВПр56, показали, что в сплаве ВКНА-25 выделения избыточных фаз практически отсутствуют, а в сплаве ЭП975 они выделяются в основном по границам зерен. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что выделениями по границам зерен в околошовной зоне сплава ЭП975 являются карбиды, бориды и сложные карбобориды, по-видимому образовавшиеся в результате диффузии бора в основной материал из паяного шва. При этом характер их выделения является точечным и не должен приводить к существенному снижению прочности сплава ЭП975.

После ГТО по режиму 3 паяный шов с величиной сборочных зазоров характеризуется изотермически отвердевшей микроструктурой и представляет собой зерна γ -твердого раствора с мелкодисперсными частицами γ' -фазы (рис. 3).

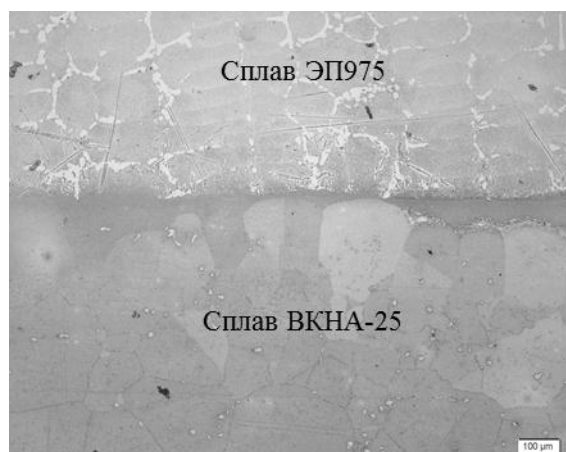


Рис. 3. Микроструктура паяного соединения сплавов ЭП975 и ВКНА-25 после термической обработки по режиму 3

В процессе исследований проводили оценку влияния режима термической обработки на химический состав паяного шва и околошовной зоны. Для проведения оценки выбрали величину зазора в 140 мкм, которая характеризуется уменьшением ширины изотермически твердого раствора (вплоть до его полного исчезновения) с увеличением времени ГТО. Подобные изменения могут происходить вследствие диффузионного взаимнообмена элементов в паяном шве и диффузионной зоне.

Для режимов 1 и 3 определяли содержание алюминия, титана, хрома, кобальта, ниобия, молибдена, вольфрама и рения перпендикулярно плоскости соединения на расстояниях 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 700 мкм от центра паяного шва в сторону соединяемых основных материалов. Полученные значения распределения химических элементов в зоне паяного шва и приграничных диффузионных зонах паяного соединения приведены на рис. 4. Данные графики строили из расчета, что положительные значения по оси абсцисс – для сплава ЭП975, а отрицательные – для сплава ВКНА-25.

На графиках распределения легирующих элементов в паяном соединении после ГТО по режиму 1 видны резкие переходы от соединяемых материалов к твердому раствору припоя. После ГТО по режиму 3 переходы между соединяемыми материалами приобретают более пологий характер, величина пиков в центре паяного шва уменьшается, в то время как ширина зоны диффузионного влияния увеличивается. Следует отметить, что наиболее интенсивно диффузионные процессы обмена легирующими элементами происходят на границе «припой–сплав ЭП975». Полученные результаты подтверждают предыдущие опыты по измерению ширины зоны диффузионного взаимодействия.

Приведенные графики показывают, что при ГТО по режиму 3, благодаря процессам диффузии легирующих элементов в сторону меньших концентраций, происходит выравнивание химического состава паяного шва и околошовных зон, что способствует повышению прочности паяного соединения за счет сглаживания градиента структурных составляющих и, соответственно, физико-механических характеристик отдельных участков паяного шва.

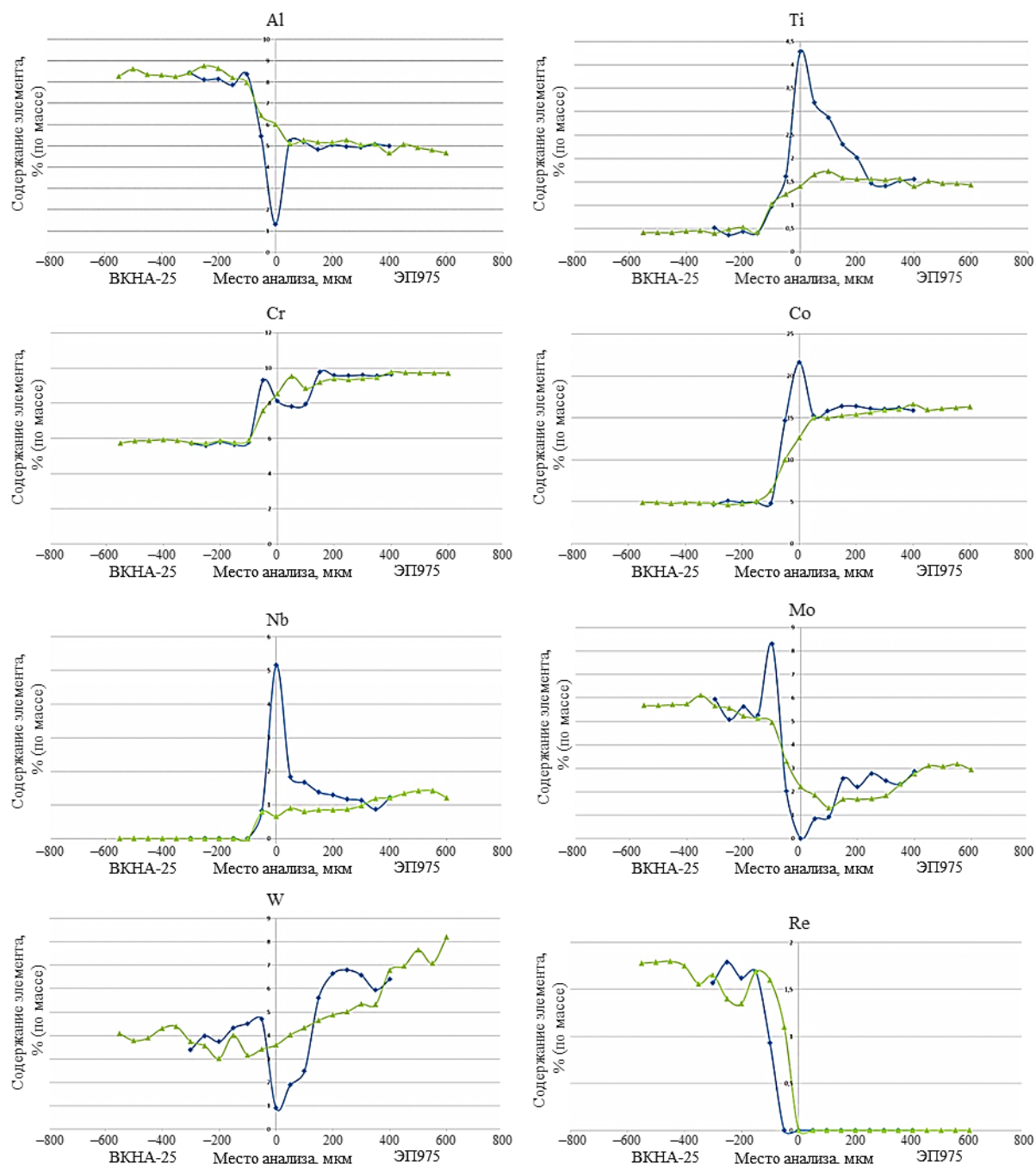


Рис. 4. Сравнение распределения легирующих элементов в зоне паяного шва и диффузионных зонах сплавов ВКНА-25 и ЭП975 при температуре 1210–1220°C и режимах термической обработки 1 (—) и 3 (—)

На основании проведенного комплекса исследований выбран режим 3 для проведения механических испытаний паяных соединений. Оценка 100-часовой прочности паяных соединений сплавов ЭП975 и ВКНА-25 при температуре 975°C показала, что прочность паяных соединений находится в пределах 313–352 МПа, что соответствует прочности 0,8–0,9 от прочности материала ЭП975.

По разработанной технологии изготовлен образец-демонстратор конструкции типа «блиск» (рис. 5). Испытания образца-демонстратора проводили в два этапа по специально разработанной программе с выполнением контрольных замеров давления и температуры в разгонной камере.



Рис. 5. Образец-демонстратор конструкции типа «блиск»

На первом этапе образец-демонстратор конструкции типа «блиск» плавно последовательно разгоняли до различных частот вращения (23000, 30000, 37000 и 45000 об/мин), выдерживали при заданных оборотах в течение 5 мин и плавно останавливали. По завершении первого этапа испытаний образец-демонстратор демонтировали и измеряли его основные геометрические размеры для обнаружения отклонений и подвергали люминесцентному контролю для выявления трещин. Результаты исследований показали, что отклонение контрольных размеров составляло <1%, а трещины на образце-демонстраторе не обнаружены.

На втором этапе испытаний образец-демонстратор подвергали динамическим испытаниям, аналогичным принятым для серийных рабочих колес турбины компрессора вертолетного двигателя. Скорость вращения образца-демонстратора составляла 105% от рабочей частоты. Превышения допустимого уровня вибрации опор в ходе испытаний не обнаружено, что свидетельствует об успешном прохождении образца-демонстратора конструкции типа «блиск» испытаний и подтверждает его соответствие требованиям, предъявляемым к рабочему колесу турбины компрессора вертолетного двигателя.

Заключения

В результате проведенных исследований установлено, что серийные никелевые жаропрочные припои не обеспечивают приемлемого комплекса технологических характеристик и не могут использоваться для пайки литейного сплава ВКНА-25 и деформируемого сплава ЭП975 в разноименном сочетании. Разработанный в рамках проведенных работ припой ВПр56 на базе системы легирования сплава ЭП975 обладает рядом преимуществ перед серийными припоями, обеспечивает оптимальный комплекс технологических характеристик для сочетания сплавов ЭП975 и ВКНА-25 и способствует формированию качественного паяного соединения.

В процессе исследований паяных соединений сплавов ЭП975 и ВКНА-25, выполненных припоем ВПр56, установлено, что после пайки микроструктура паяного шва представляет собой сложную многокомпонентную структуру, состоящую из:

– зерен γ -твердого раствора, кристаллизующихся в первую очередь на соединяемых поверхностях;

– сложной эвтектической прослойки в центре паяного шва, состоящей из твердого раствора, обогащенного ниобием, кобальтом и титаном, и боридной эвтектики.

Исследование влияния ГТО на микроструктуру паяного шва показало, что в результате диффузионного обмена между структурными составляющими паяного шва и соединяемыми материалами происходит выравнивание химического состава паяного шва и соединяемых материалов. В паяном шве сначала исчезает боридная эвтектика за счет диффузии атомов бора в паяемые материалы, при этом диффузия бора идет преимущественно в сплав ЭП975, формируя бориды на границах зерен сплава, в отличие от монокристаллического сплава ВКНА-25, где боридные выделения в виде мелких отдельных включений распределяются равномерно в околошовной (диффузионной) зоне. Дальнейшее увеличение длительности выдержки при ГТО приводит к растворению прослойки твердого раствора, обогащенного ниобием, кобальтом и титаном. В результате чего химический состав паяного шва представляет собой плавный градиент концентраций легирующих элементов соединяемых материалов без формирования избыточных и неравновесных фаз.

Определение прочности паяных соединений сплавов ЭП975 и ВКНА-25 в разноименном сочетании показало, что при оптимальной продолжительности ГТО длительная прочность паяных соединений при температуре 975°C находится в пределах 313–352 МПа, что соответствует прочности 0,8–0,9 от прочности сплава ЭП975. Столь высокие показатели прочности достигаются при оптимальном химическом составе припоя, который разработан специально для данного сочетания сплавов, а также подобранным режимом ГТО паяного соединения, что позволяет использовать данную технологию пайки для такой ответственной детали ГТД, как рабочее колесо турбины.

По результатам проведенных работ изготовлен образец-демонстратор рабочего колеса турбины вертолетного двигателя конструкции типа «блиск» из сплавов ЭП975 и ВКНА-25. Результаты динамических испытаний образца-демонстратора показали работоспособность конструкции на уровне серийных изделий. Необходимо отметить, что даже небольшая оптимизация конструкции замкового соединения диска с лопатками позволила снизить массу обода рабочего колеса на 7%, а также снизить напряжения, возникающие в ступице диска, на 14% и исключить применение крепежных фиксирующих элементов лопаток. Оптимизация конструкции рабочего колеса в целом при использовании паяных соединений диска с лопатками позволит еще больше снизить массу рабочего колеса турбины – вплоть до теоретически возможных 30%.

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. Иноземцев А.А., Нихамкин М.А., Сандрацкий В.Л. Газотурбинные двигатели. Основы конструирования авиационных двигателей и энергетических установок. М.: Машиностроение, 2007. Т. 1: Общие сведения. Основные параметры и требования. Конструктивные и силовые схемы. С. 7–17.
3. Бабкин В.И., Цховребов М.М., Солонин В.И., Ланшин А.И. Развитие авиационных ГТД и создание уникальных технологий // Двигатель. 2013. №2 (86). С. 2–7.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.

5. Иноземцев А.А., Нихамкин М.А., Сандрацкий В.Л. Газотурбинные двигатели. Основы конструирования авиационных двигателей и энергетических установок. М.: Машиностроение, 2007. Т. 2: Компрессоры. Камеры сгорания. Форсажные камеры. Турбины. Выходные устройства. С. 259–272.
6. Лунев А.Н., Курылев Д.В. Обзор прогрессивных методов изготовления осевых моноколес авиационных газотурбинных двигателей // Фундаментальные исследования. 2016. №6–1. С. 78–82. URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=40375> (дата обращения: 18.06.2019).
7. Маггеррамова Л.А., Васильев Б.Е. Биметаллические блиски турбин с бандажированными лопатками для газотурбинных двигателей // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2015. №6. С. 143–156.
8. Yuan J., Scarpa F., Titurus B. et al. Efficient computational techniques for mistuning analysis of bladed discs: a review // Mechanical Systems and Signal Processing. 2017. Vol. 87. Part A. P. 71–90.
9. Маггеррамова Л., Захарова Т., Громов М., Самаров В. Турбины: с «блиском» и без [Электронный ресурс]. URL: <http://engine.aviaport.ru/02page32.html> (дата обращения: 05.09.2019).
10. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Елютин Е.С. Монокристаллические жаропрочные сплавы для газотурбинных двигателей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. Спецвыпуск: Перспективные конструкционные материалы и технологии. С. 38–52.
11. Поварова К.Б., Валитов В.А., Овсепян С.В., Дроздов А.А., Базылева О.А., Валитова Э.В. Изучение свойств и выбор сплавов для дисков с лопатками («блисков») и способа их соединения // Металлы. 2014. №35. С. 61–70.
12. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Никелевые литейные жаропрочные сплавы нового поколения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 36–52.
13. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
14. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Светлов И.Л., Демонис И.М. Литейные жаропрочные сплавы нового поколения // 75 лет. Авиационные материалы. М.: ВИАМ, 2007. С. 27–44.
15. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Баркдазе 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.
16. Лукин В.И., Ковальчук В.Г., Иода Е.Н. Сварка плавлением – основа сварочного производства // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 130–143. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-130-143.
17. Оспенникова О.Г., Лукин В.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А. Изготовление конструкции типа «блиск» из разноименного сочетания материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №10 (70). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-10-16.
18. Magerramova L.A. The advantages of bimetallic blisks manufactured by HIP from powder and cast Ni-base super alloys application to gas turbine with high speed // Proceedings of International Conference on Hot Isostatic Pressing, (HIP02). International Academic Publishers, 2002. P. 59–67.
19. Оспенникова О.Г., Лукин В.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А., Шевченко О.В. Перспективные разработки в области высокотемпературной пайки жаропрочных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 144–158. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-144-158.
20. 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.
21. Кишкин С.Т., Качанов Е.Б., Булыгин И.П. Авиационные материалы: справочник в 9 т. / под ред. Р.Е. Шалина. 6-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 1989. Т. 3: Жаропрочные стали и сплавы. Сплавы на основе тугоплавких металлов. Ч. 1 Деформируемые жаропрочные стали и сплавы. С. 448–452.
22. Петрунин И.Е., Березников Ю.И., Бунькина Р.Р. и др. Справочник по пайке. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Машиностроение-1, 2003. 480 с.
23. Петрунин И.Е., Маркова И.Ю., Екатова А.С. Металловедение пайки. М.: Металлургия, 1976. 264 с.
24. Хорунов В.Ф., Максимова С.В. Пайка жаропрочных сплавов на современном этапе // Сварочное производство. 2010. №10. С. 24–27.

УДК 669.295

Л.В. Захарова¹

ТВЕРДОМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT20 В КОНТАКТЕ С СЕРЕБРОМ, ЦИНКОМ И КАДМИЕМ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-38-46

На примере сплава VT20 рассмотрена проблема твердометаллического охрупчивания титановых сплавов в контакте с серебром, цинком и кадмием, находящимися в твердом состоянии. Исследовано влияние таких факторов, как плотность контакта поверхности титанового сплава с металлами, температура и длительность испытаний, а также приложение внешних растягивающих напряжений. Определены температурные пороги и инкубационные периоды растрескивания сплава VT20 в контакте с исследуемыми металлами. Проведены фрактографические исследования изломов титановых образцов и анализ химического состава их поверхности после испытаний.

Ключевые слова: твердометаллическое охрупчивание, плотность контакта, контактное давление, местная пластическая деформация, растрескивание.

L.V. Zakharova¹

SOLID-METAL EMBRITTLEMENT OF TITANIUM ALLOY VT20 IN CONTACT WITH SILVER, ZINC AND CADMIUM

On the example of an alloy VT20 the problem of solid-metal embrittlement of titanium alloys in contact with silver, zinc and cadmium in the solid state was considered. The influence of the contact density of the surface of titanium alloy with metals, temperature and duration of tests, as well as the application of external tensile stresses were investigated. Temperature thresholds and incubation periods of cracking of VT20 alloy in contact with the studied metals were determined. Studies of fractures of titanium samples and analysis of the chemical composition of their surface after testing were carried out.

Keywords: solid-metal embrittlement, contact density, contact pressure, local plastic deformation, cracking.

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

Введение

Несмотря на быстрое развитие и широкое распространение композиционных материалов [1–4], металлы остаются основным конструкционным материалом в авиастроении, поэтому исследования металлических материалов актуальны и в настоящее время [5–8].

Особый интерес в авиационной и космической технике вызывают титановые сплавы, что обусловлено рядом ценных свойств: коррозионной стойкостью в различных климатических условиях, в том числе во влажной атмосфере; высокой удельной прочностью, жаропрочностью и др. Однако наряду с указанными преимуществами титан и его сплавы имеют некоторые недостатки: низкую адгезионную способность к таким материалам, как лакокрасочные покрытия, клеи, герметики [9–14]; способность

вызывать контактную коррозию сопряженных деталей из более электроотрицательных металлов [15]; склонность к щелевой коррозии и растрескиванию от горячесолевой коррозии под напряжением, а также к возникновению хрупкости в присутствии вредных примесей (кислорода, азота, водорода и др.) [16, 17].

Понятия горячесолевого растрескивания [18–20] и водородной хрупкости титановых сплавов [21, 22] широко известны и достаточно хорошо изучены, чего нельзя сказать о явлении охрупчивания титановых сплавов в контакте с некоторыми металлами, находящимися в твердом состоянии. Подобное поведение свойственно и ряду других металлов. В зарубежной научно-технической литературе данное явление встречается под названием «solid metal-induced embrittlement» (SMIE) [23, 24] – охрупчивание, вызванное твердым металлом, или твердометаллическое охрупчивание (ТМО).

Титановые сплавы подвержены ТМО под влиянием таких металлов, как серебро, кадмий, золото [25, 26], при температурах ниже температур плавления последних, при воздействии постоянно приложенных растягивающих напряжений или постоянной деформации.

Принимая во внимание, что титановые сплавы применяются, как правило, для изготовления нагруженных, ответственных деталей, возникновение твердометаллического охрупчивания является чрезвычайно опасным.

С целью обеспечения надежности деталей из титановых сплавов представляет интерес изучение влияния таких факторов, как плотность контакта титановой поверхности с исследуемым металлом, температура и длительность испытаний, а также приложение растягивающих напряжений.

В данной работе рассмотрено влияние серебра, кадмия и цинка, контакт титановых сплавов с которыми в конструкциях вполне реален, так как эти металлы используются в качестве покрытий для деталей из конструкционных сталей и могут находиться в непосредственном контакте с титановыми деталями. Кроме того, в ряде случаев проводится серебрение титановых деталей, работающих на свинчивание или фреттинг-коррозию.

Материалы и методы

Исследования проводили на образцах сплава ВТ20, выполненных из листового полуфабриката толщиной 2 мм. Заготовки под образцы вырезали в направлении поперек проката и отжигали в вакууме при температуре 750°C в течение 1 ч.

При изучении влияния серебра и цинка рассматривали два варианта контакта: нанесение слоя металла непосредственно на поверхность титанового сплава и прижатие к исходной поверхности образца титановой фольги толщиной 50 мкм с нанесенным на нее слоем металла. В обоих случаях слои цинка толщиной 10–15 мкм и серебра толщиной 5 мкм осаждали гальваническим путем.

Слой кадмия толщиной 10–15 мкм наносили натиранием металлического кадмия марки КДО на поверхность образца, что имитировало возможное наволакивание пластичного кадмия на поверхность титановой детали с поверхности ответной стальной детали. Равномерность нанесения кадмия контролировали с помощью стереомикроскопа SZX7 фирмы Olympus и микрометра.

Испытания по выявлению ТМО титанового сплава ВТ20 проводили по разработанной методике, в соответствии с которой контакт титанового образца с исследуемым металлом усиливали путем наложения дополнительного давления.

Исследовали несколько вариантов воздействия контактного давления:

– контактное давление прикладывали с местной остаточной пластической деформацией в виде отпечатка и снимали перед выдержкой (вариант 1), что осуществлялось предварительным надавливанием на поверхность образца стального закаленного шарика диаметром 10 мм на установке «Бринель» при нагрузке 1000 кг;

– контактное давление прикладывали постоянно в процессе выдержки, что осуществлялось прижатием стального закаленного шарика диаметром 5,5 или 10 мм к одной стороне плоского образца с помощью специальной струбицы. В данном случае давление обеспечивали как по месту контакта поверхности образца с шариком (вариант 2), где возникала местная остаточная пластическая деформация в виде отпечатка, так и на обратной стороне образца, прижатой непосредственно к плоской поверхности струбицы, без остаточной пластической деформации (вариант 3);

– контактное давление не прикладывали (вариант 4).

В том случае, когда контакт осуществляли нанесением на поверхность образца слоя металла, контактное давление могло создаваться по всем вышеперечисленным вариантам. В случае, когда контакт осуществляли за счет прижатия к поверхности образца фольги, покрытой металлом, контактное давление прикладывали постоянно в процессе выдержки (варианты 2 и 3).

В соответствии с принятой методикой образцы, контактирующие с исследуемым металлом, выдерживали при заданной температуре и растягивающем напряжении заданное время. При этом использовали стандартные образцы и установки ZST3/3, предназначенные для испытаний на длительную прочность. Уровень приложенных напряжений выбирали исходя из значений предела текучести $\sigma_{0,2}^T$ сплава ВТ20 при заданной температуре, который определяли в соответствии с ГОСТ 1497–84 и ГОСТ 9651–84. Часть образцов, контактирующих с кадмием и цинком, испытывали в отсутствии растягивающих напряжений, нагрев образцов проводили в термостатах.

По окончании выдержки образцы, контактирующие с исследуемым металлом, испытывали на разрыв при 20°C (скорость траверсы 2 мм/мин).

После испытаний на разрыв проводили металлографические исследования образцов для выявления наиболее тонких скрытых трещин и изучения характера разрушения. Предварительно с поверхности образцов удаляли металл: серебро и кадмий – в водном растворе 67% (по массе) HNO_3 , цинк – в водном растворе 10% (по массе) HCl . Для металлографических исследований использовали стереомикроскоп SZX7 фирмы Olympus, а также оптические микроскопы Neophot и Versamet.

Фрактографическое изучение изломов выполняли с помощью электронного микроскопа JSM-35.

Исследование химического состава поверхности изломов проводили с использованием электронного микроскопа Jeol-840 с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа Link-860.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены значения предела текучести сплава ВТ20 при температурах испытаний.

Таблица 1

Предел текучести сплава ВТ20 при температурах испытаний

Температура испытания, °C	Предел текучести $\sigma_{0,2}^T$, МПа
20	970
60	930
100	910
150	870
200	830
250	800
270	780
300	730
350	630

В табл. 2 представлены условия и результаты испытаний образцов сплава ВТ20 в контакте с серебром. Согласно приведенным данным, температурный порог растрескивания сплава ВТ20 в контакте с серебром составляет $\sim 270^\circ\text{C}$. В случае испытаний при более низких температурах (250 и 200°C) растрескивание не удалось выявить даже после выдержки в течение 1000 ч при воздействии растягивающих напряжений ($\sigma = 0,9 \sigma_{0,2}^T$).

Полученные результаты идентичны для образцов, покрытых серебром, и образцов, контактировавших с титановой фольгой, покрытой серебром.

Из данных табл. 2 также следует, что при температурах $>270^\circ\text{C}$ уровень напряжений, способных вызвать растрескивание, существенно снижается. С повышением уровня приложенных напряжений инкубационный период растрескивания сокращается.

Таблица 2

Условия и результаты испытаний образцов сплава ВТ20 в контакте с серебром

Обработка поверхности (способ контакта с серебром)	Режим испытания				Наличие трещин* при различных вариантах приложения контактного давления			
	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{МПа}$	$\sigma/\sigma_{0,2}^T$	$\tau, \text{ч}$	1	2	3	4
Без обработки (обжиг без контакта с серебром)	300	660	0,9	240	-	-	-	-
Без обработки (прижатие фольги, покрытой серебром)	350	500	0,8	250	—	+	+	—
	300	660	0,9	240	—	+	+	—
	300	510	0,7	300	—	з.т.	з.т.	—
	250	720	0,9	1000	—	-	-	—
Гидридная обработка (покрытие серебром с обжигом)	300	660	0,9	300	+	+	+	+
	300	660	0,9	240	+	+	+	+
	300	660	0,9	150	+	+	+	+
	300	660	0,9	100	з.т.	з.т.	з.т.	з.т.
	300	510	0,7	240	+	+	з.т.	з.т.
	300	510	0,7	170	+	з.т.	з.т.	з.т.
	300	220	0,3	600	+	+	+	+
	270	700	0,9	300	—	з.т.	з.т.	-
	250	720	0,9	300	-	-	-	-
	250	720	0,9	1000	-	-	-	-
	200	750	0,9	1000	-	-	-	-

* Знак «+» обозначает наличие трещин, знак «-» – отсутствие трещин, з.т. – зарождение трещин.

Исследование химического состава поверхности излома образца, испытанного в контакте с титановой фольгой, покрытой серебром, в течение 250 ч при температуре 350°C и напряжении $\sigma = 0,8 \sigma_{0,2}^{350^\circ}$, выявило на поверхности трещин присутствие серебра.

На рис. 1 представлен вид трещины в изломе вышеупомянутого образца (а) и фрагменты излома, где четко видно отличие чашечного рельефа «здорового» металла (б) от «аномального», отвечающего участку трещины, где обнаружено серебро (в).

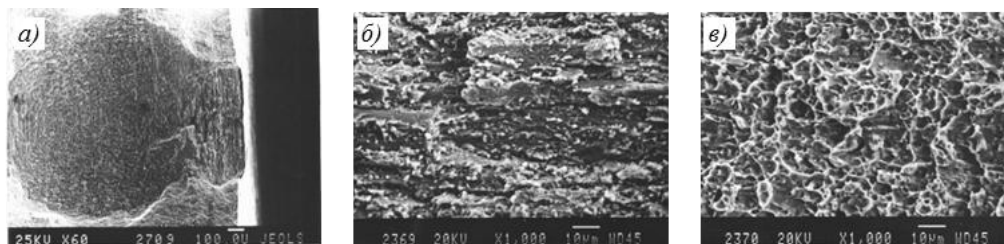


Рис. 1. Фрагменты излома образца сплава ВТ20, испытанного в контакте с серебром при температуре 350°C и напряжении $\sigma = 0,8 \sigma_{0,2}^{350^\circ}$ в течение 250 ч:

а – вид трещины в изломе; б – фрагмент трещины, где обнаружено серебро; в – фрагмент долома

В табл. 3 приведены условия и результаты испытаний образцов сплава ВТ20 в контакте с цинком. Согласно полученным данным, в контакте с цинковым покрытием при воздействии растягивающих напряжений и контактных давлений температурный порог растрескивания составляет не более 150°C. Однако при контакте с оцинкованной титановой фольгой температурный порог растрескивания достигает 250°C и выявляется в результате длительных испытаний в течение 500 ч при напряжении $\sigma=0,9\sigma_{0,2}^{250^\circ}$.

Таблица 3

Условия и результаты испытаний образцов сплава ВТ20 в контакте с цинком

Обработка поверхности (способ контакта с цинком)	Режим испытания				Наличие трещин* при различных вариантах приложения контактного давления			
	T, °C	σ , МПа	$\sigma/\sigma_{0,2}^T$	τ , ч	1	2	3	4
Гидридная обработка (обжиг без контакта с цинком)	300	660	0,9	140	-	-	-	-
Без обработки (прижатие фольги, покрытой цинком)	300	660	0,9	140	—	з.т.	+	—
	250	720	0,9	500	—	-	з.т.	—
	250	720	0,9	170	—	-	-	—
	250	480	0,6	170	—	-	-	—
Гидридная обработка (покрытие цинком с обжигом)	300	660	0,9	140	+	+	+	+
	250	720	0,9	500	+	+	+	+
	250	720	0,9	170	+	+	+	+
	250	720	0,9	90	+	+	+	+
	250	720	0,9	45	+	+	+	+
	250	720	0,9	18	+	+	+	+
	250	480	0,6	170	+	+	+	+
	250	480	0,6	45	+	+	+	+
	250	480	0,6	25	+	+	+	+
	250	200	0,25	170	+	+	+	+
	250	—	—	700	-	-	-	-
	150	780	0,9	600	+	+	+	-
	150	780	0,9	250	+	+	+	-
	150	520	0,6	440	+	—	—	-
	150	520	0,6	340	з.т.	з.т.	з.т.	-
	150	—	—	1500	-	-	-	-

* Обозначения – см. табл. 2.

При снижении уровня приложенных напряжений и длительности испытаний при температуре 250°C растрескивание в контакте с оцинкованной фольгой не выявлено. Установленный факт, возможно, объясняется слабой подвижностью атомов цинка при температуре 250°C, которая в этих условиях оказывается недостаточной для преодоления барьера, состоящего из оксидных пленок на титане и цинке в месте контакта титанового образца с оцинкованной фольгой.

С учетом того, что в реальных условиях цинковое покрытие на титановые детали не наносится и воздействие возможно лишь со стороны контактирующих оцинкованных стальных деталей, можно считать контакт титановых и оцинкованных стальных деталей, не представляющим реальной опасности при рабочих температурах, не превышающих 250°C.

Кроме того, из данных табл. 3 следует, что без приложения растягивающих напряжений цинковое покрытие при воздействии контактного давления не приводит к ТМО при температуре 250°C в течение 700 ч и при температуре 150°C в течение 1500 ч.

В табл. 4 представлены условия и результаты испытаний образцов сплава ВТ20 в контакте с кадмием.

Таблица 4

Условия и результаты испытаний образцов сплава ВТ20 в контакте с кадмием

Режим испытания				Наличие трещин* при различных вариантах приложения контактного давления		
$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{МПа}$	$\sigma/\sigma_{0,2}^T$	$\tau, \text{ч}$	1	2	3
100	820	0,9	120	+	+	+
	—	—	120	+	+	+
	—	—	24	+	+	+
	—	—	10	+	+	+
	—	—	5	+	+	+
	—	—	2	з.т.	з.т.	+
60	840	0,90	560	+	+	+
	700	0,75	560	+	+	+
	300	0,3	560	+	+	+
	—	—	560	+	+	+
	—	—	270	+	+	+
	—	—	120	+	+	+
	—	—	50	+	+	+
	—	—	10	+	+	+
20	—	—	1000	+	+	+
	—	—	550	+	+	+
	—	—	360	+	+	+
	—	—	170	+	+	+
	—	—	150	+	+	+
	—	—	50	+	+	+
	870	0,90	50	+	+	+
	—	—	25	з.т.	з.т.	з.т.
	870	0,90	25	+	+	+
	870	0,90	18	+	+	+

* Обозначения – см. табл. 2.

Согласно приведенным данным, при воздействии контактного давления даже в отсутствии внешних растягивающих напряжений инкубационный период зарождения трещин ($\tau_{\text{инк}}$) в контакте с кадмием очень мал и сокращается с повышением температуры испытаний: при 20°C – не более 25 ч, при 60°C – менее 10 ч, при 100°C – не более 2 ч.

Приложение растягивающих напряжений интенсифицирует растрескивание и уменьшает инкубационный период. В частности, приложение растягивающих напряжений $\sigma=0,9\sigma_{0,2}^{20^\circ}$ уменьшает инкубационный период при температуре 20°C с $\tau_{\text{инк}} \leq 25$ ч (при $\sigma=0$) до $\tau_{\text{инк}} < 18$ ч (при $\sigma=0,9\sigma_{0,2}^{20^\circ}$).

На рис. 2 показан хрупкий характер разрушения образца сплава ВТ20, испытанного на разрыв при температуре 20°C после выдержки в контакте с кадмием при температуре 100°C в течение 120 ч без приложения растягивающих напряжений, и фрагмент трещины, где обнаружен кадмий.

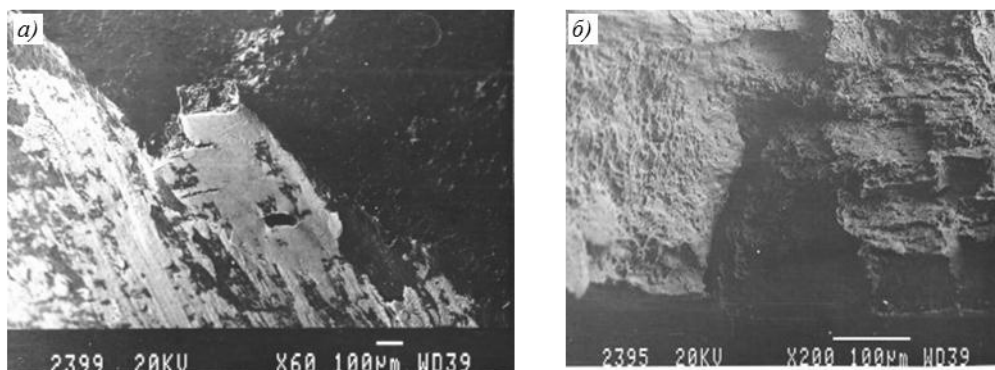


Рис. 2. Фрагменты излома образца сплава BT20, испытанного в контакте с кадмием при температуре 100°C в течение 120 ч без приложения растягивающих напряжений:

а – вид излома сбоку; *б* – фрагмент трещины, где обнаружен кадмий

На рис. 3 показаны фрагменты поверхности излома образца сплава BT20, испытанного на разрыв при температуре 20°C после выдержки в контакте с кадмием при температуре 20°C в течение 50 ч и приложении растягивающих напряжений $\sigma = 0,9 \sigma_{0,2}^{20^\circ}$. Видно, как и при контакте с серебром, различие рельефа поверхностей излома, где обнаружен кадмий, и долома.

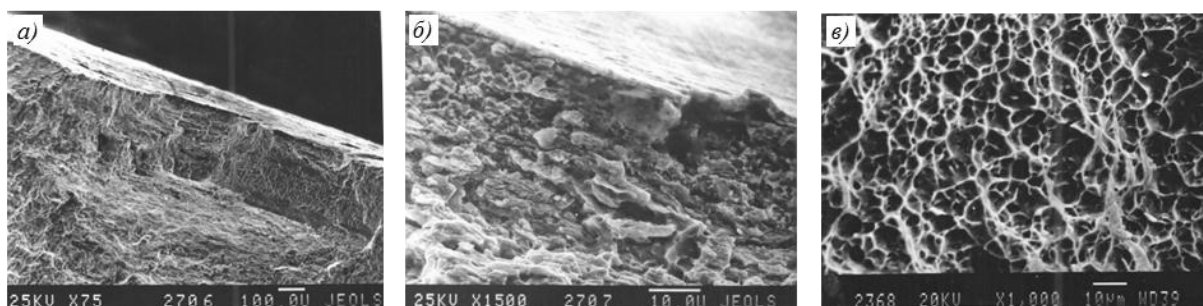


Рис. 3. Фрагменты излома образца сплава BT20, испытанного в контакте с кадмием при температуре 20°C и напряжении $\sigma = 0,9 \sigma_{0,2}^{20^\circ}$ в течение 50 ч:

а – общий вид трещины и долома; *б* – фрагмент трещины, где обнаружен кадмий; *в* – фрагмент долома

Заключения

1. Установлено, что температурный порог растрескивания титанового сплава BT20 в контакте с серебром составляет ~270°C, а при воздействии цинкового покрытия – не более 150°C.

2. Обнаружено, что при контакте с оцинкованной ответной деталью (титановой фольгой, покрытой цинком) температурный порог растрескивания сплава BT20 достигает 250°C и выявляется в результате длительных испытаний в течение 500 ч при приложении растягивающих напряжений $\sigma = 0,9 \sigma_{0,2}^{250^\circ}$.

3. Показано, что при отсутствии внешних растягивающих напряжений покрытие цинком не приводит к растрескиванию при температуре 250°C в течение 700 ч и температуре 150°C в течение 1500 ч.

4. Выявлено, что плотный контакт с кадмием может вызывать твердометаллическое охрупчивание титана даже при 20°C и при отсутствии внешних растягивающих напряжений.

5. Определены инкубационные периоды растрескивания сплава ВТ20 в контакте с исследуемыми металлами в зависимости от температуры, напряжения и способа приложения контактного давления.

6. Установлено, что приложение растягивающих напряжений интенсифицирует растрескивание титановых сплавов в контакте с исследуемыми металлами.

7. Показано, что специфическое строение очаговой зоны растрескивания в изломах образца, образовавшейся при воздействии исследуемых металлов, существенно отличается от ямочного рельефа разрушения долома, характерного для «здорового» металла.

8. Установлено наличие серебра и кадмия на участках специфического строения очаговых зон растрескивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. №4. С. 7–11.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Подживотов Н.Ю., Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ерасов В.С., Серебренникова Н.Ю., Абдуллин М.Р., Лимонин М.В. Слоистые металлополимерные материалы в элементах конструкции воздушных судов // *Перспективные материалы*. 2016. №10. С. 5–19.
4. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
5. 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.
6. Громов В.И., Вознесенская Н.М., Покровская Н.Г., Тонышева О.А. Высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали ФГУП «ВИАМ» для изделий авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 159–174. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-159-174.
7. 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.
8. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
9. Сибилева С.В., Каримова С.А. Обработка поверхности титановых сплавов с целью обеспечения адгезионных свойств // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S2. С. 25–35.
10. Захарова Л., Ботаногов А. Подготовка поверхности титановых сплавов ВТ6ч, ВТ20 и ОТ4 для повышения адгезии лакокрасочных покрытий // *Промышленная окраска*. 2013. №4. С. 15–19.
11. Захарова Л.В., Каримова С.А. Химическая обработка поверхности титановых сплавов для повышения их адгезионной способности к лакокрасочным покрытиям // *Физика и химия обработки материалов*. 2014. №2. С. 33–37.
12. Molitor P., Barron V., Young T. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2001. Vol. 21. P. 129–136.
13. Venables J.D. Review: adhesion and durability of metal–polymer bonds // *Journal of Materials Science*. 1984. Vol. 19. P. 2431–2453.
14. Mertens T., Gammel F.J., Kolb M. et al. Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2012. Vol. 34. P. 46–54.

15. Сибилева С.В., Князев А.В., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Плазменное электролитическое оксидирование титановых сплавов с целью защиты от контактной коррозии сопряженных элементов из алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. 2019. №6. С. 1–6. DOI: 10.31044/1813-7016-2019-0-6-1-6.
16. Чечулин Б.Б., Хесин Ю.Д. Циклическая и коррозионная прочность титановых сплавов. М.: Металлургия, 1987. 208 с.
17. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1974. 544 с.
18. Захарова Л.В. Влияние кислорода воздуха и толщины солевых отложений на коррозионное растрескивание титановых сплавов при высоких температурах в контакте с NaCl // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №10. Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-12-12.
19. Захарова Л.В. Влияние химического состава, термической обработки и структуры на стойкость титановых сплавов к растрескиванию от горячесолевой коррозии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №9 (45). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-9-11-11.
20. Захарова Л.В. Анодно-оксидное покрытие – защита титановых сплавов от горячесолевой коррозии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №10. Ст. 02. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 13.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-2-2.
21. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1967. 256 с.
22. Колачев Б.А. Водородная хрупкость цветных металлов. М.: Металлургия, 1966. 256 с.
23. Gordon P. Metal-induced embrittlement of metals – an evaluation of embrittler transport mechanisms // Metallurgical Transactions A. 1978. Vol. 9A. P. 267–273. DOI: 10.1007/BF02646710.
24. Lynch S.P. Metal-induced embrittlement of materials // Materials Characterization. 1992. Vol. 28. No. 3. P. 279–289. DOI: 10.1016/1044-5803(92)90017-c.
25. Fager D.N., Spurr W.F. Solid cadmium embrittlement: titanium alloys // Corrosion. 1970. Vol. 26. No. 10. P. 409–419.
26. Stoltz R.E., Stulen R.H. Solid metal embrittlement of Ti–6Al–6V–2Sn by cadmium, silver and gold // Corrosion. 1979. Vol. 35. No. 4. P. 165–169. DOI: 10.5006/0010-9312-35.4.165.

УДК 665.939.5

*А.П. Петрова¹, Н.Ф. Лукина¹, Е.В. Рубцова¹, А.Ю. Исаев¹***ВЛИЯНИЕ АРМИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНОГО ПЛЕНОЧНОГО КЛЕЯ ВК-51
НЕТКАНЫМ ВОЛОКНИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ НА ЕГО СВОЙСТВА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-47-56

Приводятся свойства высокопрочного пленочного клея ВК-51. Показано влияние армирования нетканым материалом на основе лавсановых и вискозных волокон на свойства клея ВК-51 и приведены свойства армированного клея (ВК-51А). Приведено сравнение свойств клея ВК-51А с импортным аналогом – клеем АF-126. Показано влияние адгезионного грунта ЭП-0234 на ресурсные характеристики клеевых соединений, выполненных клеем ВК-51А в сочетании с грунтом.

Ключевые слова: клей, адгезионный грунт, армированный клей, ресурсные характеристики, клеевые соединения, прочность клеевых соединений.

*A.P. Petrova¹, N.Ph. Lukina¹, E.V. Rubtsova¹, A.Yu. Isaev¹***THE EFFECT OF REINFORCING EPOXY FILM ADHESIVE VK-51
WITH NON-WOVEN FIBROUS MATERIAL ON ITS PROPERTIES**

The properties of VK-51 high-strength film adhesive are given. The effect of reinforcement with nonwoven fabric based on mylar and viscose fibers on the properties of VK-51 adhesive is shown and the properties of reinforced adhesive (VK-51A) are given. A comparison of the properties of VK-51A adhesive with an imported analogue of AF-126 adhesive is given. The effect of the adhesive primer EP-0234 on the resource characteristics of adhesive joints made with VK-51A adhesive in combination with soil is shown.

Keywords: adhesive, adhesive primer, reinforced adhesive, resource characteristics, adhesive joints, strength of adhesive joints.

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

Высокопрочный клей ВК-51 представляет собой клеевую пленку, получаемую на основе модифицированных эпоксидных олигомеров. Благодаря тому, что клей ВК-51 является наиболее прочным из всех эпоксидных пленочных клеев, он нашел широкое применение в изделиях авиационной техники.

Квотами преимущества клея ВК-51 по сравнению с эпоксидными пленочными клеями ВК-31 и ВК-41 являются:

- повышенная прочность клеевых соединений при сдвиге и равномерном сдвиге;
- повышенная прочность клеевых соединений при расслаивании;
- повышенный срок хранения (в ~2 раза);
- пониженная текучесть (не более 5 мм вместо 45 и 25 мм соответственно);

– более низкая температура отверждения, чем у клея ВК-31 (120°C вместо 175°C).

Клей ВК-51 нашел широкое применение для склеивания сотовых конструкций с неперфорированным сотовым заполнителем благодаря тому, что при температуре склеивания реализуется отличительная способность клея к термоусадке на торцах сотового заполнителя с образованием галтели, тем самым повышается площадь склеивания и, как следствие, прочность клеевого соединения. Разрушение клеевых соединений сотовой конструкции с наиболее широко применяемым сотовым заполнителем из алюминиевой фольги из сплава АМг2н (толщина фольги 0,05 мм, ячейка размером 2,5 мм) всегда происходит по сотовому заполнителю. Клеевые соединения эксплуатируются в интервале температур от -60 до +80°C.

Однако кроме сотовых агрегатов в изделиях авиационной техники используются слоистые конструкции (например, соединения обшивки с лонжероном, стрингером и т. д.).

В слоистых конструкциях клей ВК-51 в силу своей текучести не позволяет получить клеевую прослойку равномерной толщины, поскольку наблюдается перетекание клея по площади склеивания в процессе формования клеевых конструкций и вытекание его из клеевого шва. Для устранения этого недостатка разработан армированный клей ВК-51А, рекомендованный для склеивания закрытых соединений (в том числе слоистых конструкций).

Пленочный клей ВК-51А в качестве армирующего материала содержит плотно нетканое термически скрепленное на основе лавсановых волокон. По сравнению с фенолокаучуковым клеем ВК-25, также рекомендованным для склеивания слоистых конструкций, клей ВК-51А имеет ряд преимуществ:

- повышенную прочность клеевых соединений при равномерном сдвиге (40–45 МПа вместо 16–28 МПа);
- повышенную на 30% прочность при сдвиге (ГОСТ 14759–69) – при температуре испытания 20°C и более чем в 2 раза – при 80°C;
- более низкое удельное давление при склеивании (0,1–0,2 МПа вместо >0,8 МПа) и меньшую продолжительность отверждения при температуре 120°C (3 ч вместо 4 ч);
- практически отсутствуют летучие продукты (не более 2% вместо 11–15% для клея ВК-25).

Клей ВК-51А уступает клею ВК-25 по прочности при расслаивании.

По сравнению с клеем АF-126 (фирма 3М Scotch-Weld), рекомендованным для применения при склеивании слоистых конструкций, клеевая система ВК-51А в сочетании с адгезионным грунтом ЭП-0234 обеспечивает клеевым соединениям из алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром прочностные характеристики на уровне клея АF-126, но уступает по прочности при расслаивании.

Данные по сравнению свойств клеев ВК-51А, ВК-25 и АF-126 приведены в табл. 1.

Очень важным преимуществом клея ВК-51А перед другими клеями, рекомендованными для слоистых конструкций, является технология склеивания, аналогичная технологии склеивания для клея ВК-51, что позволяет проводить склеивание сотовых и закрытых соединений в агрегате за один технологический прием.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–3].

Таблица 1

Сравнение показателей свойств клеев

Свойства	Значения свойств для клея			
	ВК-51А		ВК-25	АФ-126
	без грунта	с грунтом		
Прочность при равномерном сдвиге, МПа, при температуре испытания 20°C	39,2–44,1		15,7–27,5	–
Прочность при сдвиге, МПа, при температуре испытания, °C:				
-60	28,4	26,5	30,4	–
20	29,4	31,9	22,5	29,4
80	21,6	25,9	9,8	19,6
Технологический режим склеивания:				
температура, °C	120		120	120
продолжительность, ч	3		4	1
удельное давление, МПа	0,1–0,2		0,8–2,0	0,25–0,35
Длительная прочность при сдвиге, МПа, на базе 500 ч при температуре испытания, °C:				
20	22,0	22,5	9,3	–
80	7,8	9,8	4,9	–
Сопротивление усталости, МПа, на базе $1 \cdot 10^7$ циклов при температуре испытания, °C:				
20	8,8*	–	5,9**	–
80	5,9*	–	3,9**	–
Прочность при расслаивании, кН/м, при температуре испытания, °C:				
20	2,7–5,1	2,4–4,6	4,9–5,9	5,4
80	4,0	3,9–4,6	–	–
Прочность при отслаивании, кН/м, при температуре испытания, °C:				
20	–	6,9	–	6,9–7,9
80	–	6,8	–	–

* Разрушение по металлу.

** Разрушение по клею.

Материалы и методы

Проведены сравнительные испытания клеев ВК-51 и ВК-51А (ТУ1-596-212–85). В качестве армирующих в составе клея ВК-51А исследованы следующие материалы:

- нетканый материал №11 – смесь лавсановых и вискозных волокон (соотношение 90:10% (по массе)) на основе латекса БНК-40 (ТУ17-14-146–81);
- полотно нетканое термически скрепленное – 100%-ное лавсановое волокно (ТУ17-14-13-33–85).

Испытания проводили по следующим методикам:

- прочность клеевых соединений при сдвиге (ГОСТ 14759–91);
- прочность клеевых соединений при расслаивании (РТМ1.2А.015–99);
- тропикостойкость клеевых соединений (СТП 1-595-20-100–2002);
- длительная прочность и выносливость клеевых соединений (РТМ1.2А.015–99).

Результаты и обсуждение

Клею ВК-51, содержащему в своем составе армирующий наполнитель, присвоена марка ВК-51А. Пленочный клей ВК-51А изготавливают путем полива расплава клеевой массы клея ВК-51 на армирующий материал поливочной машиной или прикаткой его к клеевой пленке ВК-51 в процессе изготовления на заводе-изготовителе.

Склеивание клеем ВК-51А проводится при температуре $125 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3 ч в автоклаве или прессе под давлением 0,1–0,2 МПа или под вакуумом не менее 0,08 МПа.

Исследовано влияние типа армирующего наполнителя в составе пленочного клея ВК-51 на свойства клеевых соединений на его основе. Результаты испытаний представлены в табл. 2. Для сравнения представлены также свойства клеевых соединений, выполненных с применением клея ВК-51, который не содержит в своем составе волокнистый наполнитель.

Таблица 2

Свойства* клеевых соединений сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром на клеях ВК-51 и ВК-51А с различным армированием

Клей	Армирующий материал	Состояние образцов	Предел прочности при сдвиге, МПа, при температуре испытания, °С			Предел прочности при отслаивании, кН/м	Длительная прочность при сдвиге, МПа, на базе 500 ч
			-60	20	80		
ВК-51	–	Исходное	26,5 (23,5–30,5)	38,7 (35,3–42,5)	30,4 (25,5–33,3)	6,3 (4,8–7,5)	31,8
ВК-51А	Полотно нетканое термоскрепленное – 100%-ное лавсановое волокно (ТУ17-14-13-33–85)	Исходное	29,2 (28,7–30,7)	28,5 (27,8–29,8)	27,0 (26,0–28,1)	6,8 (6,0–7,4)	26,4
		После выдержки в течение 30 сут: – в воде	31,0 (29,0–33,0)	30,5 (30,2–31,1)	24,8 (23,6–26,6)	–	–
		– в КТК**	29,8 (29,1–30,2)	29,1 (27,5–30,9)	24,1 (22,6–25,2)	–	–
	Полотно нетканое прокладочное – смесь волокон лавсана и вискозы (90:10) на основе латекса БНК	Исходное	29,3 (26,8–30,7)	29,4 (27,6–30,6)	22,1 (21,6–22,5)	6,4 (6,0–6,7)	22,0
		После выдержки в течение 30 сут: – в воде	28,3 (28,1–28,4)	27,5 (27,0–28,2)	18,8 (18,0–19,3)	–	–
		– в КТК**	24,2 (22,8–25,1)	25,5 (25,0–26,4)	14,3 (13,2–15,8)	–	–

* В скобках – минимальные и максимальные значения.

** Камера тропического климата.

Анализ представленных в табл. 2 данных показывает, что использование в составе клея ВК-51 армирующего наполнителя приводит к некоторому снижению прочности клеевых соединений при сдвиге, при этом повышается прочность при отслаивании, что важно для обеспечения работоспособности клеевых слоистых конструкций при воздействии нагрузок отдира. Сравнивая между собой свойства клеевых соединений, полученных с применением клея ВК-51А, содержащего два типа армирующих наполнителей, следует отметить, что при использовании в составе клея нетканого термоскрепленного полотна на основе только лавсанового волокна удастся получить повышенные значения прочности при сдвиге клеевых соединений при температуре испытания 80°С (табл. 3), а также водостойкость и тропикостойкость (табл. 4) по сравнению с клеем, полученным с использованием нетканого прокладочного полотна (смесь волокон лавсана и вискозы) [4–8].

Таблица 3

Свойства клеевых соединений сплава Д16-АТ при различных температурах

Свойства	Подготовка поверхности	Значения свойств* при температуре испытания, °С			
		-60	20	80	100
Предел прочности при сдвиге, МПа	Пиклинг	–	29,3 (27,5–30,3)	25,5 (24,3–26,3)	20,6 (19,2–21,3)
	Ан.Окс.хром	29,8 (28,1–31,4)	29,4 (27,5–31,1)	26,4 (21,7–30,1)	–
Предел прочности при отслаивании, кН/м	Ан.Окс.хром	–	6,8 (6,0–7,4)	6,2 (5,8–6,6)	–

* В скобках – минимальные и максимальные значения.

Таблица 4

**Тропикостойкость и водостойкость клеевых соединений сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром
на клее ВК-51А**

Состояние образцов	Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С		
	-60	20	80
Исходное	29,2 (28,1–30,1)	28,5 (27,8–29,8)	27,0 (26,5–28,7)
После воздействия КТК** в течение, сут:			
30	29,8 (29,1–30,2)	29,1 (27,5–30,9)	24,1 (22,6–25,2)
60	—	29,1 (27,5–30,5)	20,3 (18,9–21,3)
После воздействия воды в течение 30 сут	31,4 (29,3–33,4)	30,5 (30,2–31,1)	24,8 (23,6–26,6)

* В скобках – минимальные и максимальные значения.

** Камера тропического климата.

Анализируя ресурсные характеристики клеевых соединений по показателю длительной прочности (табл. 5), следует отметить, что введение в состав клея ВК-51 армирующего наполнителя приводит к снижению их длительной прочности, при этом при использовании в качестве армирующего наполнителя нетканого термоскрепленного полотна, содержащего 100%-ное лавсановое волокно (ТУ17-14-13-33–85), обеспечивается получение более высоких характеристик клеевых соединений по сравнению с использованием в составе клея нетканого материала №11 (смесь волокон лавсана и вискозы) [9–13].

Таблица 5

**Длительная прочность клеевых соединений сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром
при рабочей температуре 20°С**

Клей	Армирующий материал	Предел прочности при сдвиге, МПа					
		в исходном состоянии	на базе времени, ч				
			0,1	1	10	100	500
ВК-51	—	37,7	37,3	35,7	34,3	32,9	31,8
ВК-51А	Полотно нетканое термоскрепленное (100%-ное лавсановое волокно)	28,5	28,4	27,9	27,5	27,0	26,5
	Нетканый материал №11 (смесь лавсана и вискозы)	28,0	24,7	24,3	23,5	22,5	7,8

Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании в составе клея ВК-51А в качестве армирующего наполнителя нетканого термоскрепленного полотна на основе 100%-ного лавсанового волокна обеспечивается повышение прочности клеевых соединений при сдвиге при температуре испытания 80°С, а также повышение их водостойкости и тропикостойкости.

В табл. 6 приведены данные по влиянию длительного воздействия температуры 80°С на прочностные характеристики клеевых соединений на клее ВК-51А.

Клеевые соединения алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром выдерживают длительное воздействие температуры 80°С, при этом показатель прочности при сдвиге при температурах испытания 20 и 80°С практически не снижается при экспозиции в течение 5000 ч, а в некоторых случаях повышается. При температуре испытания -60°С прочность снижается приблизительно на 30%. Прочность при отслаивании после воздействия температуры 80°С в течение 2000 ч при температурах испытания 20 и 80°С снижается незначительно, при температуре -60°С снижение прочности составляет приблизительно 40%.

Таблица 6

**Изменение свойств клеевых соединений на клее ВК-51А
после выдержки при повышенной температуре**

Свойства	Значения свойств*				
	в исходном состоянии	после выдержки при температуре 80°C в течение, ч			
		500	1000	2000	5000
Предел прочности при сдвиге, МПа, при температуре испытания, °C:					
-60	27,9 (26,2–29,1)	29,1 (28,2–30,7)	30,0 (28,9–31,0)	27,8 (25,6–29,1)	22,0 (21,1–23,5)
20	29,5 (29,1–29,9)	28,4 (28,2–28,9)	29,3 (29,1–29,6)	29,6 (28,9–30,5)	29,6 (29,5–30,1)
80	20,3 (20,1–20,4)	22,7 (22,2–23,6)	22,0 (21,0–23,1)	25,4 (24,3–26,3)	21,7 (21,6–21,9)
Предел прочности при отслаивании, кН/м, при температуре испытания, °C:					
-60	3,1 (2,6–3,9)	2,4 (2,0–3,0)	2,4 (1,9–2,7)	1,8 (1,5–2,1)	–
20	6,6 (6,6–6,7)	6,5 (6,4–6,7)	6,9 (6,7–7,1)	6,1 (5,9–6,3)	–
80	7,2 (7,3–7,3)	7,4 (7,4–7,5)	7,1 (6,8–7,4)	6,1 (5,9–6,3)	–

* В скобках – минимальные и максимальные значения.

В табл. 7 показано влияние циклического воздействия температур $-60\div+80^{\circ}\text{C}$ на прочностные характеристики клеевых соединений. После циклического воздействия температур в течение 30 сут прочностные характеристики клеевых соединений при сдвиге изменяются незначительно.

Таблица 7

**Влияние циклического воздействия переменных температур на прочность
клеевых соединений сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром на клее ВК-51А**

Состояние образцов	Прочность при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °C		
	-60	20	80
Исходное	29,3 (26,8–30,7)	29,4 (27,6–30,6)	22,1 (21,6–22,5)
После воздействия температур $-60\div+80^{\circ}\text{C}$ в течение 30 сут	29,9 (28,7–30,9)	28,6 (28,3–28,9)	20,5 (20,3–20,8)

* В скобках – минимальные и максимальные значения.

При склеивании алюминиевых сплавов в авиационных конструкциях высокопрочными эпоксидными пленочными клеями в качестве способа подготовки поверхности применяется анодирование в хромовой кислоте (Ан.Окс.хром). Однако, обеспечивая защиту от коррозии алюминиевых сплавов, анодная пленка при хранении алюминиевого сплава в воздушной среде быстро теряет свои адгезионные свойства. В связи с этим жестко регламентирована продолжительность разрыва между операциями анодирования и склеивания, которая, как правило, не превышает 24 ч. Для увеличения продолжительности разрыва между операциями анодирования и склеивания непосредственно после анодирования на подготовленную поверхность наносят адгезионные грунты, благодаря которым увеличивается разрыв между технологическими процессами, по крайней мере, – до 30 сут.

Проведены исследования по влиянию предварительно нанесенного на склеиваемую поверхность адгезионного грунта ЭП-0234 на свойства клеевых соединений, выполненных клеем ВК-51А [14, 15].

Приведенные в табл. 8 и 9 результаты исследований показывают, что применение грунта ЭП-0234 в качестве подслоя под высокопрочные пленочные клеи ВК-51 и ВК-51А не приводит к снижению прочностных характеристик клеевых соединений при испытании на сдвиг как в исходном состоянии, так и после термовлажностного старения и воздействия искусственных тропических условий.

Таблица 8

**Устойчивость клеевых соединений сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром,
выполненных клеем ВК-51А с предварительным нанесением грунта ЭП-0234,
после воздействия условий камеры тропического климата**

Состояние образцов	Предел прочности при сдвиге*, МПа, при температуре испытания, °С		
	-60	20	80
Исходное	26,5 (26,0–27,6)	33,4 (31,5–36,4)	27,4 (23,1–33,0)
После воздействия КТК** в течение, сут:			
30	21,7 (20,6–22,4)	25,5 (16,8–34,4)	14,8 (14,0–16,2)
90	19,9 (14,7–22,4)	22,4 (21,0–23,6)	15,4 (11,8–20,6)
После воздействия воды в течение 30 сут	21,8 (20,2–23,4)	29,6 (25,5–35,8)	21,5 (17,3–35,6)

* В скобках – минимальные и максимальные значения.

** Испытания в камере тропического климата (КТК) проводили по режиму: нагрев при 50±4°С и влажности φ=98% в течение 8 ч + выдержка при 18±7°С и φ=98% в течение 12 ч + при 18±7°С и φ=65% в течение 4 ч.

Таблица 9

**Влияние термовлажностного старения на прочность клеевых соединений
на клеях ВК-51 и ВК-51А***

Клей	Подготовка поверхности	Предел прочности при сдвиге**, МПа, при температуре, °С					
		в исходном состоянии		после выдержки, сут			
				30		90	
		20	80	20	80	20	80
ВК-51	Без грунта	39,3 (36,0–41,5)	37,5 (35,0–39,9)	33,1 (31,7–34,6)	35,1 (34,1–36,0)	31,8 (29,3–33,9)	31,5 (29,8–33,1)
	С грунтом ЭП-0234	40,9 (38,0–45,4)	39,0 (36,9–40,9)	33,6 (29,4–34,2)	36,1 (33,0–38,6)	34,8 (32,5–36,8)	34,7 (31,5–38,5)
ВК-51А	Без грунта	31,4 (30,7–33,0)	30,4 (29,2–31,1)	29,6 (26,0–32,5)	31,4 (28,7–32,8)	29,5 (26,6–31,5)	31,7 (30,3–33,7)
	С грунтом ЭП-0234	31,8 (30,9–33,1)	27,6 (27,0–29,2)	29,2 (27,7–30,0)	30,3 (29,4–31,7)	29,4 (27,9–33,2)	31,9 (27,6–35,5)

* Режим термовлажностного старения: при 50°С и влажности φ=98–100% в течение 8 ч + при 18–25°С и φ=98% в течение 12 ч + сушка в термостате при работающем вентиляторе при температуре 60°С и φ=70% в течение 4 ч.

** В скобках – минимальные и максимальные значения.

Приведенные в табл. 10 результаты по влиянию воды и искусственных тропических условий на прочностные характеристики клеевых соединений на клее ВК-51А с грунтом ЭП-0234 при расслаивании показывают, что наблюдается некоторое снижение прочностных характеристик (максимальное снижение 30% после 3 мес воздействия условий КТК), однако сохраняется достаточно высокий уровень прочности.

Таблица 10

Водостойкость и тропикостойкость закрытых клеевых соединений на клее ВК-51А с грунтом ЭП-0234 при расслаивании

Состояние образцов	Прочность при расслаивании*, кН/м, при температуре испытания, °С		
	-60	20	80
Исходное	1,7 (1,6–2,0)	3,4 (2,5–4,6)	3,9 (4,7–3,9)
После воздействия КТК** в течение, сут:			
30	1,2 (1,2–1,4)	2,8 (2,7–2,9)	2,9 (2,7–3,2)
90	1,1 (1,0–1,4)	2,8 (2,7–2,8)	2,7 (2,7–2,8)
После воздействия воды в течение 30 сут	1,3 (1,1–1,5)	2,9 (2,5–3,9)	3,4 (2,9–3,9)

* В скобках – минимальные и максимальные значения.

** Камера тропического климата.

Этот вывод подтверждают также результаты испытаний упруго-деформационных характеристик клеевых соединений алюминиевого сплава Д16-АТ Ал.Окс.хром, выполненных с применением клеев ВК-51 и ВК-51А в сочетании с адгезионным грунтом ЭП-0234 (табл. 11) [16–20].

Таблица 11

Изменение упругодеформационных характеристик клеевых соединений на клеях ВК-51 и ВК-51А с грунтом ЭП-0234 после термовлажностного старения в течение 1 мес при температуре 50°С и влажности $\phi=100\%$ (температура испытания 20°С)

Клей	Свойства	Значения свойств	
		в исходном состоянии	после термовлажностного старения
ВК-51	Предел прочности при равномерном отрыве, МПа	47,3	46,1
	Относительный сдвиг при разрушении, %	77	72
	Модуль сдвига в клеевом соединении, МПа	412	402
ВК-51А	Предел прочности при равномерном отрыве, МПа	39,6	36,4
	Относительный сдвиг при разрушении, %	57,2	50,0
	Модуль сдвига в клеевом соединении, МПа	490	451

Заключения

Приведенные в статье результаты экспериментальных исследований показывают, что использование в составе клея ВК-51 армирующего наполнителя позволяет снизить его текучесть, которая необходима при склеивании сотовых конструкций и не позволяет получить качественные слоистые конструкции.

Клей ВК-51А благодаря имеющемуся в его составе армирующему наполнителю (нетканое термоскрепленное полотно, содержащее 100%-ное лавсановое волокно) позволяет получить клеевую прослойку необходимой формы и строго определенной толщины, которые сохраняются в процессе склеивания, обеспечивая высокие качества слоистых клеевых соединений. Таким образом, армирование клея волокнистым наполнителем существенным образом влияет на его характеристики и на рекомендации по областям его применения.

Нанесение адгезионного грунта ЭП-0234 на поверхность алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром и склеивание клеем ВК-51А поверхностей с предварительно нанесенным грунтом не ухудшают свойства клеевых соединений.

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. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // *Эксперт*. 2015. №28 (951). С. 48–51.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
4. Дементьева Л.А., Бочарова Л.И., Лукина Н.Ф., Петрова А.П. Высокопрочные пленочные клеи ВК-51 и ВК-51А // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. №4. С. 17–19.
5. Жадова Н.С., Тюменева Т.Ю., Шарова И.А., Лукина Н.Ф. Перспективные технологии для временного оперативного ремонта авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 67–70.
6. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
7. Лукина Н.Ф., Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Когтёнков А.С. Новые разработки в области клеящих материалов авиационного назначения // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 452–459. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-452-459.
8. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Павлюк Б.Ф., Исаев А.Ю., Беседнов К.Л. Наполнители для токопроводящих клеев (обзор литературы) // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №5–6 (28). Ст. 06. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 09.08.2019).
9. Петрова А.П., Николаев Е.В., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю. Климатическая стойкость клеевых соединений, выполненных эпоксидными клеями, в различных климатических зонах // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2019. №4. С. 16–22.
10. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н. Влияние климатических факторов на свойства углепластика на полифениленсульфидном связующем // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №1. Ст. 10. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-10-10.
11. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Исследование свойств углепластика на полифениленсульфидном связующем после ускоренных и натурных климатических испытаний // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №3 (42). С. 66–72. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-66-72.
12. Сытов В.А., Верстаков А.Е., Воронин А.Е., Сытов В.В. Современные синтетические клеи на основе эпоксикаучуковых композиций // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2012. №9. С. 6–9.
13. Сытов В.А., Сытов В.В., Веттегрень В.И. Температурная зависимость прочности клеевых соединений стали на основе эпоксикаучуковых клеев // *Тез. докл. Междунар. науч.-технич. конф. «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии» (Дзержинск, 17–19 сент., 2013 г.)*, 2013. С. 50–52.
14. Ткачук А.И., Терехов И.В., Кудрявцева А.Н., Григорьева К.Н. Использование реологических методов исследования при отверждении эпоксидных связующих // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №2. С. 15–20.
15. Цварава В.Г., Русин М.Ю., Неповинных В.И., Химицаев А.С. Анализ влияния ускоренного климатического старения на прочность клеевых соединений // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №8. С. 28–31.

16. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И. Динамические механические свойства эпоксидных клеевых композиций, наполненных молотым карбонатом кальция // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №2. С. 35–44.
17. Петрова А.П., Аниховская Л.И. Влияние адгезионного грунта ЭП-0234 на свойства клеевых соединений, выполненных фенольно-каучуковым клеем ВК-50 // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. №1. С. 19–24.
18. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Аниховская Л.И. Клеящие материалы в конструкции лопастей вертолетов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7 (43). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-7-7.
19. Хрычев Ю.И., Шкодинова Е.П., Магин Н.А., Дементьева Л.А., Хайретдинов Р.Х., Куцевич К.Е. Разработка технологического процесса изготовления радиопрозрачного обтекателя из клеевых препрегов типа КМКС-2М.120 // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №2. С. 27–30.
20. Старцев В.О., Куцевич К.Е., Хрулев К.А., Молоков М.В. Прогнозирование температуры поверхности образцов композиционных материалов на основе клеевых препрегов при экспонировании в климатических условиях // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №9. С. 24–31.

УДК 665.939.5

А.П. Петрова¹, Н.Ф. Лукина¹, А.Ю. Исаев¹

РАБОТОСПОСОБНОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ КЛЕЯХ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НАГРУЗОК И КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-57-63

Рассмотрена работоспособность клеевых соединений, выполненных эпоксидными пленочными клеями ВК-31, ВК-41 и ВК-51, при одновременном воздействии условий теплого влажного климата побережья Черного моря и нагрузок 0,2–0,5 от исходной прочности клеевых соединений. Показано, что на уровень остаточной прочности после воздействия вышеуказанных условий влияет не только исходная прочность клеевых соединений, но и температура, при которой проходит отверждение клея. Клеевые соединения на всех трех клеях показали высокий уровень остаточной прочности после воздействия климатических условий теплого влажного климата побережья Черного моря и нагрузок.

Ключевые слова: пленочный клей, эпоксидный клей, старение, климатическая стойкость, уровень нагружения, прочность клеевых соединений.

A.P. Petrova¹, N.Ph. Lukina¹, A.Yu. Isaev¹

OPERABILITY OF GLUED JOINTS ON EPOXY FILM ADHESIVES AT SIMULTANEOUS INFLUENCE OF LOADINGS AND CLIMATIC FACTORS

Reviewed the performance of adhesive joints made of epoxy film adhesives VK-31, VK-41 and MC-51, while the impact of conditions of warm humid climate of Black sea coast and loads of 0.2–0.5 of the original strength of the adhesive joints. It is shown that the level of remaining strength after exposure to the above conditions affects not only the initial strength of the adhesive joints, but also the temperature at which the curing of the adhesive. Adhesive bonding for all three adhesives showed a high level of retained strength after exposure to climatic conditions of warm moist climate of Black sea coast and loads.

Keywords: tape adhesive, epoxy adhesive, ageing, environmental resistance, the level of loading, the strength of adhesive joints.

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

Пленочные клеи нашли широкое применение во всех изделиях авиационной техники и в изделиях других отраслей благодаря упрощению технологии их применения (отпадает необходимость в изготовлении клеев, упрощается технология их нанесения) и гарантированному получению стабильных характеристик клеевых соединений. Особое место среди пленочных клеев занимают эпоксидные высокопрочные пленочные клеи, поскольку они позволяют получить высокую прочность клеевых соединений, не требуют применения жидкого подслоя под пленку и обеспечивают склеивание при

невысоком удельном давлении. При склеивании сотовых конструкций при температуре, создаваемой в процессе отверждения, они обладают свойством термоусадки и за счет этого способны образовывать галтели по торцам сотового заполнителя, тем самым увеличивая площадь склеивания и повышая прочность клеевых соединений. С учетом широкого применения пленочных клеев в авиакосмической технике важно знать работоспособность клеевых соединений, полученных с их применением, при одновременном воздействии нагрузок и климатических факторов. Для получения таких сведений проведены испытания клеевых соединений, выполненных с применением пленочных клеев ВК-31, ВК-41М и ВК-51, при одновременном воздействии теплого влажного климата и нагрузок при уровне нагружения от 0,2 до 0,5 от исходной прочности. Все три клея относятся к эпоксидным клеям, модифицированным низкомолекулярными каучуками, и различаются прочностными характеристиками и температурой отверждения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1–3].

Материалы и методы

Исследованы высокопрочные эпоксидные пленочные клеи марок ВК-31, ВК-41М и ВК-51. Свойства клеев по технической документации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства эпоксидных пленочных клеев

Клей	Внешний вид	Срок хранения, мес	Режим склеивания			Температура испытания, °С	Предел прочности при сдвиге, МПа
			t, °С	τ, ч	P, МПа		
ВК-31 (ТУ1-596-398–96)	Неармированная пленка серого цвета	1 мес при 18–25°С, 3 мес при <5°С	175±5	1,5	0,05–0,1	20 80	29,4 24,5
ВК-41М (ТУ1-595-14-785–2004)	Пленка синего цвета	1 мес при 18–25°С, 2 мес при 5°С, 3 мес при <5°С	125±5	3	0,1–0,65	20 80	35 32,6
ВК-51 (ТУ1-596-389–96)	Пленка от светло-до темно-желтого цвета	6 мес при 20°С, 3 мес при 10°С	125±5	3	0,173	20 80	35,3 27,4

Для сохранения свойств анодной пленки, которая наносится на поверхность алюминиевых сплавов в качестве подготовки под склеивание, использована грунтовка ЭП-0234 (ТУ1-595-24-501–97). Грунтовка предназначена для обработки поверхности алюминиевых сплавов (анодированных в хромовой кислоте) перед склеиванием конструктивными клеями.

Грунтовку наносили на анодированную поверхность образцов не позднее 2 ч после анодирования. Расход грунтовки – не более 100 г/м², при этом ее толщина составляет 2–3 мкм. Свойства грунтовки: массовая доля нелетучих веществ 51–22%, степень перетира 25 мкм, цвет – желтый. Сушку грунтовки после нанесения на поверхность образцов проводили при температуре 125±5°С в течение 1ч.

Испытания клеевых соединений проводили с применением образцов для определения предела прочности при сдвиге (ГОСТ 14759–91 «Клеи. Метод определения прочности при сдвиге»).

Натурные климатические испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.906–83 и ГОСТ 9.708–83. Испытания проводили в зоне с теплым влажным климатом на климатической станции, отвечающей требованиям ГОСТ 9.906–83 «ЕСЗКС. Станции климатические испытательные. Общие требования». Экспозиция в этих климатических зонах

наиболее полно воспроизводит комплекс климатических воздействий предполагаемых условий эксплуатации (хранения). Натурные климатические испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.708–83 «ЕСЗКС. Пластмассы. Методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов». Экспозицию образцов клеевых соединений проводили как в условиях неотапливаемых складских помещений, так и на открытых стендах.

Результаты и обсуждение

В статье [4] представлены данные по климатической стойкости клеевых соединений, выполненных эпоксидными клеями, и показано, что высокопрочные пленочные клеи имеют высокую климатическую стойкость. Повышению климатической стойкости клеевых соединений способствует модификация эпоксидных олигомеров в составе клеевых композиций эластомерами, благодаря чему повышаются упруго-прочностные свойства клеев, исходная прочность клеевых соединений и их климатическая стойкость, при этом значения остаточной прочности при сдвиге после воздействия климатических условий почти в 2 раза превосходят аналогичные значения для фенолокаучукового клея ВК-32-200. К эпоксидным пленочным клеям, модифицированным эластомерами, относятся клеи ВК-31, ВК-41М и ВК-51. Назначение клеев приведено в табл. 2.

Таблица 2

Назначение клеев

Клей	Рекомендуемая область применения	Особые свойства
ВК-31	В сотовых конструкциях из алюминиевых сплавов с неперфорированным наполнителем и сотовых конструкциях из полимерных композиционных материалов (ПКМ) для склеивания обшивок с наполнителем	Водостойкий, высокопрочный пленочный клей (в последнее время заменяется клеями с более низкой температурой отверждения)
ВК-41М	Для склеивания металлов и неметаллических материалов в закрытых клеевых соединениях, а также сотовых конструкциях из алюминиевых сплавов с неперфорированным наполнителем и сотовых конструкциях из ПКМ для склеивания обшивок с наполнителем	Высокопрочный клей с пониженной температурой отверждения $125\pm 5^\circ\text{C}$ вместо $175\pm 5^\circ\text{C}$ для клея ВК-31
ВК-51	Для склеивания конструкций из металлов и ПКМ, в том числе сотовых конструкций из алюминиевых сплавов с неперфорированным наполнителем и сотовых конструкций из ПКМ для склеивания обшивок с наполнителем	Обладает высокими прочностными характеристиками в диапазоне рекомендуемых температур, высокими длительной прочностью и сопротивлением усталости. Содержание летучих веществ в пленке $\leq 2\%$, масса 1 м^2 составляет $265\text{--}325\text{ г/м}^2$

В реальных условиях изделия с клеевыми соединениями испытывают воздействие не только климатических условий, но и нагрузок. В то же время известно, что при одновременном воздействии окружающей среды и механической нагрузки на клеевые соединения эти факторы не просто суммируются, а часто усиливают друг друга [5–7].

В связи с этим проведены испытания клеевых соединений алюминиевого сплава Д19-АТ, выполненных с применением эпоксидных пленочных клеев ВК-31, ВК-41М и ВК-51, после экспозиции в течение 5 лет в условиях теплого влажного климата побережья Черного моря в свободном и нагруженном состоянии. Испытания проведены как на открытой атмосферной площадке, так и в условиях неотапливаемого склада.

Далее представлены результаты испытаний по клеям ВК-31 (табл. 3), ВК-41М (табл. 4) и ВК-51 (табл. 5) [8, 9].

Таблица 3

Прочность при сдвиге τ_v клеевых соединений сплава Д19-АТ Ан.Окс.хром на клее ВК-31 после естественного старения в течение 5 лет в свободном и нагруженном состоянии в условиях теплого влажного климата побережья Черного моря

Условия выдержки	Уровень нагружения τ_v *	τ_v , МПа, после выдержки, год			
		в исходном состоянии	1	3	5
Открытая атмосферная площадка	Без нагружения	33,1	33,1	31,4	31,0
	0,2		31,4	30,0	29,6
	0,3		29,4	27,8	26,2
	0,4**		—	—	20,6
	0,5**		—	—	19,1
Неотапливаемый склад	Без нагружения	33,1	33,4	31,6	29,5
	0,2		31,6	29,8	29,4
	0,3		30,4	28,4	26,5

* Долговечность клеевых соединений ограничена разрушением металла в зажиме испытательной машины, прочность клеевого шва осталась нереализованной, испытания закончены после пяти лет с определением остаточной прочности по трем образцам каждого уровня.

** Образцы при нагружении $0,4\tau_v$ и $0,5\tau_v$ выдерживали до разрушения.

Результаты испытаний, приведенные в табл. 3, показывают, что клеевые соединения, изготовленные с применением клея ВК-31, имеют высокую климатическую стойкость: после воздействия климатических условий на открытой атмосферной площадке без нагрузки в течение 5 лет их прочность снизилась на ~6%.

При этом характеристики клеевых соединений, выдержанных в условиях неотапливаемого склада, находятся приблизительно на том же уровне, что и после выдержки на открытой атмосферной площадке [10].

Следует отметить, что при испытаниях клеевых соединений на открытой атмосферной площадке под нагрузкой 0,2 и 0,5 от исходной τ_v климатическая стойкость клеевых соединений не реализована, поскольку разрушение клеевых соединений имело место в зажиме испытательной машины по склеиваемому металлу. Это подтверждает нецелесообразность применения для склеивания алюминиевых сплавов клеев с температурой отверждения 175°C, поскольку воздействие этой температуры приводит к появлению межкристаллитной коррозии в алюминиевых сплавах, несмотря на продолжительность отверждения 1,5 ч.

Таблица 4

Механические свойства клеевых соединений сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром на клее ВК-41М после естественного старения в течение 3 лет в свободном и нагруженном состоянии в условиях теплого влажного климата побережья Черного моря

Условия выдержки	Уровень нагружения τ_v	τ_v , МПа, после выдержки, год			
		в исходном состоянии	1	2	3
Открытая атмосферная площадка	Без нагружения	31,4	30,4	27,2	25,1
	0,2		27,9	25,9	—
	0,3		25,8	24,5	—
	0,5*		Долговечность составила 8 760 ч (1 год)		
Неотапливаемый склад	Без нагружения	31,4	—	28,2	26,7
Навес	0,2		—	26,2	—
	0,3		—	25,4	—

* Образцы при нагружении $0,5\tau_v$ выдерживали до разрушения.

Клеевые соединения, выполненные с применением клея ВК-41М, отверждение которого проводят при температуре 125°C в течение 3 ч, в исходном состоянии имеют прочность на ~4,5% ниже, чем клеевые соединения на клее ВК-31 (табл. 4). После воздействия климатических условий открытой атмосферной площадки без нагрузки в течение 3 лет их прочность снизилась на ~20% по сравнению с 4,5% для клея ВК-31. Еще более ощутимое снижение прочности имеет место при одновременном воздействии нагрузок и климатических факторов: при уровне нагружения 0,2 от исходной прочности τ_b снижение составляет через 2 года – на 17%, а через 3 года – на 19%. В условиях неотапливаемого склада снижение прочности клеевых соединений меньше, чем на открытой атмосферной площадке. Более низкую атмосферостойкость клеевых соединений, выполненных клеем ВК-41М, по сравнению с клеевыми соединениями на клее ВК-31, вероятно, можно объяснить пониженной температурой отверждения [11–14].

Таблица 5

Прочность при сдвиге τ_b клеевых соединений сплава Д16-АТ Ан.Окс.хром с грунтом ЭП-0234 и без грунта на клее ВК-51 после натурных климатических испытаний в условиях теплого влажного климата в свободном и нагруженном состоянии

Условия выдержки	Продолжительность выдержки, год	Наличие грунта	Уровень нагружения τ_b	τ_b , МПа, при температуре испытания, °С	
				20	80
В исходном состоянии		Без грунта	Без нагружения	36,5	28,0
			0,2	35,5	27,5
		ЭП-0234	0,2	35,5	33,0
Открытая площадка	1	Без грунта	Без нагружения	32,6	24,0
			0,2	28,0	21,0
		ЭП-0234	0,2	32,0	26,5
	2	Без грунта	0,2	27,5	19,0
		ЭП-0234	0,2	29,0	25,5
	3	Без грунта	Без нагружения	32,0	20,5
Неотапливаемый склад	1	Без грунта	Без нагружения	31,0	22,5
	3	Без грунта	Без нагружения	33,0	21,5

Клей ВК-51 является наиболее прочным из трех рассматриваемых эпоксидных пленочных клеев, при этом для него рекомендован режим отверждения, аналогичный режиму отверждения клея ВК-41М. Результаты исследований климатической стойкости клеевых соединений, выполненных с применением клея ВК-51, приведены в табл. 5. Из этих данных следует, что после выдержки клеевых соединений на открытой климатической площадке в течение 3 лет снижение прочности клеевых соединений при комнатной температуре составило 12% и 28% – при температуре 80°C. При испытаниях клеевых соединений под нагрузкой 0,2 от исходной прочности τ_b снижение прочности еще более значительное и составляет 24,6% при температуре 20°C и 32% – при 80°C.

При склеивании высокопрочными эпоксидными клеями алюминиевых сплавов поверхность последних анодируют, а с целью увеличения разрыва между анодированием и склеиванием на анодную пленку наносят адгезионный грунт ЭП-0234. Адгезионные грунты выполняют в клеевом соединении ряд функций:

- защищают подготовленные под склеивание поверхности при промежуточной обработке, транспортировке и хранении деталей; увеличивают промежуток времени между операциями подготовки поверхности и склеивания и тем самым увеличивают количество деталей, проходящих одновременную подготовку поверхности;
- улучшают смачиваемость клеем склеиваемой поверхности за счет наличия в грунте специальных компонентов;
- ингибируют коррозию на поверхности вследствие наличия в их составе ингибиторов хроматного типа;

– закрывают поры в покрытии после анодирования (Ан.Окс.хром), что препятствует проникновению влаги по торцам клеевого шва.

Состав грунта подбирают таким образом, чтобы адгезия клея к нему была не меньше, чем к активной (непосредственно после анодирования) поверхности.

Адгезионный грунт ЭП-0234 предназначается для обработки поверхности алюминиевых сплавов, анодированных в хромовой кислоте (Ан.Окс.хром), которые затем склеивают эпоксидными высокопрочными пленочными клеями, и позволяет обеспечить разрыв между операциями анодирования и склеивания до 30 сут.

Грунт ЭП-0234 готовят разбавлением полуфабриката (грунтовки ЭП-0234) смесью растворителей в соотношении 30:30:40 мас. ч – ацетон+этилцеллозольв+ксилол. Грунтовку ЭП-0234, представляющую собой 51–55%-ный раствор смол, отвердителя и наполнителей в вышеуказанной смеси растворителей, доводят на месте потребления до концентрации $3\pm 1\%$ при применении клея ВК-27 и $11\pm 1\%$ – остальных клеев. Полученный грунт можно хранить в течение 5 сут при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ и влажности не более 75%. Гарантийный срок хранения грунтовки ЭП-0234 составляет 4 мес.

Грунт наносят окунанием, кистью или пульверизатором в один слой с расходом $\sim (70\text{--}100)$ г/м² не позднее чем через 2 ч после анодного оксидирования. Сушку проводят при температуре $125\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч после выдержки деталей с нанесенным грунтом на воздухе не менее 20 мин. При выполнении такой операции получают слой грунта толщиной ~ 5 мкм. Детали с грунтом, прошедшим сушку, хранят с защитой, исключающей их загрязнение. Грунт не снижает прочности клеевых соединений и позволяет увеличить временной промежуток между анодированием и склеиванием с 3 до 30 сут.

Исследовано влияние наличия грунта на склеиваемой поверхности на климатическую стойкость клеевых соединений в условиях теплого влажного климата. Приведенные в табл. 4 результаты испытаний показывают, что нанесение грунта ЭП-0234 под клей ВК-51 способствует сохранению прочности при комнатной температуре в исходном состоянии, повышению прочностных характеристик при температуре испытания 80°C , а также сохранению более высоких прочностных характеристик при одновременном воздействии климатических условий и нагрузок [15–23].

Заключения

Приведенные в статье результаты экспериментальных данных показывают, что клей ВК-51 среди высокопрочных пленочных клеев аналогичного назначения обеспечивает самую высокую работоспособность клеевых соединений при одновременном воздействии нагрузок и климатических факторов в климатической зоне с теплым влажным климатом. Применение адгезионного грунта ЭП-0234 для предварительного нанесения на поверхность при склеивании высокопрочными пленочными клеями обеспечивает увеличение промежутка времени между анодированием поверхности алюминиевого сплава и склеиванием до 30 сут и улучшение климатической стойкости клеевых соединений.

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. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н. Контроль качества материалов – гарантия безопасности эксплуатации авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2001. №1. С. 3–8.
4. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н. Влияние климатических факторов на свойства углепластика на полифениленсульфидном связующем // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №1. Ст. 10. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-10-10.

5. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
6. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Шарова И.А. Оценка прочности клеевых соединений, выполненных эпоксидными клеями, при воздействии различных факторов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2013. №8. С. 28–34.
7. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Исследование свойств углепластика на полифениленсульфидном связующем после ускоренных и натуральных климатических испытаний // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №3 (42). С. 66–72. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-66-72.
8. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И. Динамические механические свойства эпоксидных клеевых композиций, наполненных молотым карбонатом кальция // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №2. С. 35–44.
9. Лукина Н.Ф., Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Когтёнков А.С. Новые разработки в области клеящих материалов авиационного назначения // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 452–459. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-452-459.
10. Дементьева Л.А., Петрова А.П., Лукина Н.Ф. Применение и назначение эпоксидного пленочного клея ВК-31 // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2015. №1. С. 25–29.
11. Дементьева Л.А., Бочарова Л.И., Лукина Н.Ф., Петрова А.П. Высокопрочные пленочные клеи ВК-51 и ВК-51А // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2015. №4. С. 17–19.
12. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и теплоустойчивые клеи // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 328–335.
13. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. №3. С. 7–12.
14. Шарова И.А. Эпоксидные клеи холодного отверждения для склеивания и ремонта деталей авиационной техники: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2015. 26 с.
15. Тюменева Т.Ю., Лукина Н.Ф. Разработки в области эластомерных клеев авиационного назначения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №8 (44). Ст. 9. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-9-9.
16. Сытов В.А., Верстаков А.Е., Воронин А.Е., Сытов В.В. Современные синтетические клеи на основе эпоксикаучуковых композиций // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2012. №9. С. 6–9.
17. Сытов В.А., Сытов В.В., Веттегрень В.И. Температурная зависимость прочности клеевых соединений стали на основе эпоксикаучуковых клеев // *Тез. докл. Междунар. науч.-технич. конф. «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии»* (Дзержинск, 17–19 сент. 2013 г.). Дзержинск, 2013. С. 50–52.
18. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Аниховская Л.И. Клеящие материалы в конструкции лопастей вертолетов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №7 (43). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-7-7.
19. Коноплин А.Ю., Нелюб В.А. Прочность клеевых соединений, изготовленных при отрицательных значениях температур // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №9. С. 20–23.
20. Ткачук А.И., Гуревич Я.М., Гусева М.А., Мишуrow К.С. Технологические и эксплуатационные характеристики и области применения эпоксидного связующего ВСЭ-1212, перерабатываемого по препреговой технологии // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №4. С. 29–34.
21. Нелюб В.А. Оценка адгезионной прочности методом pull-out в системе связующее–элементарная нить в зависимости от типа обработки нити // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №3. С. 28–32.
22. Ткачук А.И., Терехов И.В., Кудрявцева А.Н., Григорьева К.Н. Использование реологических методов исследования при отверждении эпоксидных связующих // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №2. С. 15–20.
23. Цварава В.Г., Русин М.Ю., Неповинных В.И., Химицаев А.С. Анализ влияния ускоренного климатического старения на прочность клеевых соединений // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2018. №8. С. 28–31.

УДК 678.7

С.Н. Семенова¹, Р.Р. Сулейманов¹, А.М. Чайкун¹

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО И МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКОВ В РЕЦЕПТУРЕ МОРОЗОСТОЙКОЙ И ОЗОНОСТОЙКОЙ РЕЗИНЫ

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-64-72

Исследована возможность совместного использования этиленпропилендиенового (СКЭПТ-40) и метилфенилсилоксанового (СКТФВ-803) каучуков в рецептуре морозостойкой и озоностойкой резины. Предложены оптимальные соотношения каучуков в резиновой смеси, способ смешения и вулканизирующая система. Определены упруго-прочностные и термоморозостойкие характеристики вулканизатов. Показано, что резина на основе СКЭПТ и СКТФВ имеет повышенные физико-механические и морозостойкие показатели по сравнению с уплотнительной резиной марки ИРП-1375 на основе смеси этиленпропиленового и бутадиен-стирольного каучуков.

Ключевые слова: каучуки, этиленпропилендиеновый каучук, силоксановый каучук, морозостойкость, озоностойкость, совместимость, связующий агент, вулканизация.

S.N. Semenova¹, R.R. Suleymanov¹, A.M. Chaykun¹

MIXING ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE AND METHYLPHENYLSILOXANE RUBBERS IN THE FORMULATION OF COLD AND OZONE RESISTANT RUBBER

The possibility of using ethylene-propylene-diene (SKEPT-40) and methylphenylsiloxane (SKTFV-803) rubbers in the formulation of cold-resistant and ozone-resistant rubber was investigated. The optimal ratio of rubber in the rubber mixture, mixing method and vulcanizing system are proposed. The elastic-strength and thermo cold-resistant characteristics of vulcanizates were determined. It is shown that the investigated rubber based on EPDM and SKTFV has improved physicomachanical and cold-resistant indicators compared to the sealing rubber IRP-1375 based on a mixture of ethylene-propylene and butadiene-styrene rubbers.

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

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

Введение

Улучшение эксплуатационных характеристик полимерных композиций является важным направлением работы ФГУП «ВИАМ» [1–5]. Актуальным является создание морозостойких материалов, стойких к климатическим факторам: перепадам температур, озону и кислороду воздуха [6–9].

В данной работе исследована возможность получения озоностойкой и морозостойкой резины на основе смеси этиленпропилендиенового и метилфенилсилоксанового каучуков.

Выбор этиленпропилендиенового каучука связан с высокими механическими показателями, хорошими низкотемпературными свойствами (работоспособность – до –50°C) данного каучука. Малая ненасыщенность этиленпропилендиена (небольшое

количество диеновых связей) обуславливает также высокую озono-, атмосферо- и теплостойкость получаемых на его основе резин.

Метилфенилсилоксановый каучук обладает широким диапазоном рабочих температур (от -90 до $+250^{\circ}\text{C}$), превосходными показателями остаточной деформации при сжатии, стойкостью к озону и старению. Наличие фенильных групп в полимерной цепи увеличивает стойкость резин на его основе к термоокислительным воздействиям. Однако, как у всех силиконовых каучуков, у метилфенилсилоксанового каучука низкие прочностные характеристики.

Совместное использование двух типов каучуков в резиновой смеси позволило бы компенсировать низкие механические показатели силоксанового каучука и расширить температурный диапазон эксплуатации этиленпропилендиенового каучука. Оба указанных каучука благодаря химическому строению также стойки к озонному окислению, так что резина на их основе, вероятно, проявляла бы высокую озоностойкость.

Известно, что этиленпропилендиеновый и силоксановый каучуки, обладая разной химической природой, плохо совместимы в смеси. В научно-технической литературе описаны способы эффективного смешения этиленпропилендиеновых и силоксановых каучуков в присутствии различных связующих агентов. Так, в работах [10, 11] в качестве таких агентов использовали полидиорганосилоксановые смолы, в состав которых входили такие звенья, как диметилсилоксан, метилфенилсилоксан, дифенилсилоксан, метилвинилсилоксан, фенилвинилсилоксан и метил-3,3,3-трифторпропилсилоксан. Для молекулярной структуры предпочтительными являлись прямые цепи или циклические структуры. Слегка разветвленные цепные структуры или небольшие трехмерные также подходят для применения. В работах [12, 13] в качестве связующих агентов применяли силаны типа Si69 (производство компании Evonik). В рецептуре также присутствовали пероксидный сшивающий агент и белая сажа. Авторы работы [14] для улучшения совместимости силиконового и этиленпропилендиенового каучуков использовали наноглину. В материал добавляли также полиэтилен низкой плотности. Показано, что использование наноглины в качестве связующего агента значительно улучшало физико-механические параметры трехкомпонентного вспененного материала.

Известны способы решения проблемы несовместимости полиолефинового каучука с силоксановым каучуком на стадии вулканизации. Так, авторы работ [15, 16] проводили совместную вулканизацию двух слоев материала, в одном из которых преобладал силиконовый каучук, а в другом – этиленпропилендиеновый. Адгезия между слоями достигалась за счет включения в каждый из двух слоев определенного количества диоксида кремния с подобранной площадью поверхности и соответствующим размером частиц. Предполагалось, что кремнеземы благодаря выбору размера, структуры их частиц и химии поверхности могут привести к созданию пространственной сетки и тем самым способствовать образованию более или менее сильных связей между полимерами. Для усиления этих связей рассматривали отдельные связующие агенты, такие как полисилоксановые смолы. В качестве сшивающих агентов использовали органические пероксиды, например, бис(2,4-дихлорбензоил)-пероксид или дикумилпероксид.

Целью данного исследования являлись разработка способа получения и рецептуры морозостойкой и озоностойкой резины на основе комбинации этиленпропилендиенового и метилфенилсилоксанового каучуков и определение основных технических характеристик указанной резины.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

В работе использованы следующие материалы.

1. Этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-40 производства ПАО «Уфаоргсинтез» с массовыми долями пропиленовых звеньев 42–50% и дициклопентадиеновых звеньев 5,8–7,2%; температура стеклования каучука составляла -53°C . На рис. 1 представлены кривые стеклования, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

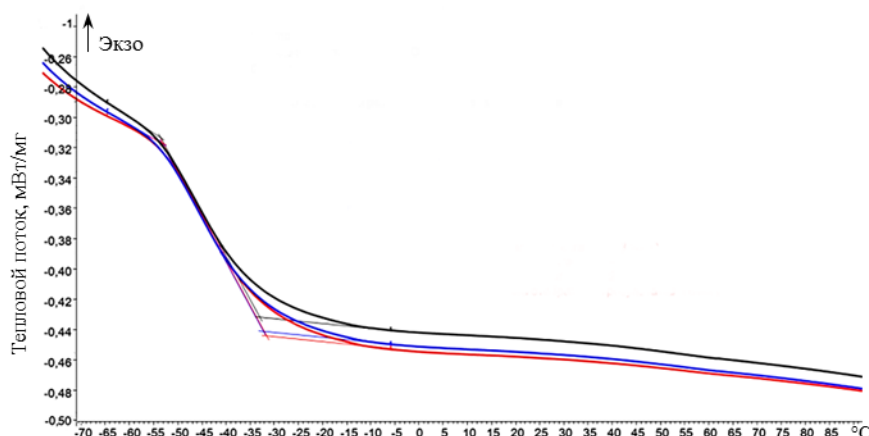


Рис. 1. Определение температуры стеклования каучука СКЭПТ-40 методом дифференциальной сканирующей калориметрии

2. Метилфенилсилоксановый каучук СКТФВ-803 (производитель ФГУП НИИСК) – высокомолекулярный силиконовый каучук ($M=430\text{--}680$ тыс. ед.) с молярной долей метилвинилсилоксановых звеньев 0,25–0,35%. Известно, что морозостойкость большинства силиконовых каучуков определяется процессом кристаллизации – максимальная скорость кристаллизации каучука СКТФВ-803 достигается при температуре -80°C .

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

4. В качестве вулканизующих агентов применяли органический пероксид и его смесь с серой. Опробованы тиурамный и сульфенамидный ускорители.

Резиновые смеси готовили на лабораторных вальцах CM350 150/150. Вулканизацию проводили на гидравлическом вулканизационном прессе Pan Stone 50P.

Для исследования характеристик полученных резин применяли следующие методы:

- реологические свойства измеряли по ГОСТ Р 54552–2011 – использовали реометр MDR3000 и вискозиметр MV3000 фирмы MonTech;
- упругодеформационные характеристики оценивали по ГОСТ 270–75 на разрывной машине Zwick/Roell;
- определение твердости проводили по Шору А согласно ГОСТ 263–75;
- температуру хрупкости измеряли по ГОСТ 7912–74 на приборе 2046 ПХ-1;
- коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия (K_B) определяли по ГОСТ 13808–79 на приборе ИМ 5039;
- определение относительной остаточной деформации сжатия (ОДС) образцов резин после выдержки при повышенных температурах проводили по ГОСТ 9.029–74;
- уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения оценивали по ГОСТ 9.024–74;
- дисперсионный анализ проводили на приборе DisperTester 3000 фирмы MonTech.

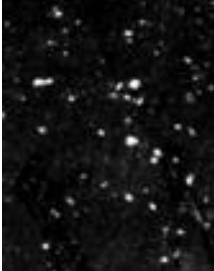
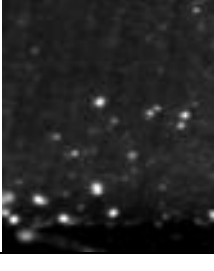
Результаты и обсуждение

Смешивание каучуков СКЭПТ-40 и СКТФВ-803 проводили на вальцах при добавлении двух типов усиливающих наполнителей: технического углерода (П-324) и оксида кремния (аэросил А-300). Содержание каучука СКТФВ в общем каучуке варьировалось от 0 до 30% (по массе).

Для оценки качества смешения проведен дисперсионный анализ вулканизованного образца. В табл. 1 представлены результаты исследования на приборе DisperTester 3000.

Таблица 1

Дисперсионный анализ вулканизатов смеси каучуков СКЭПТ и СКТФВ

Доля каучука СКТФВ в общем каучуке, % (по массе)	Изображение (увеличение $\times 100$)	Уровень качества смешения
0		6
12		8
19		7
30		8

Видно, что смешение компонентов является удовлетворительным и находится на уровне значений 6–8 (по шкале диспертестера: 1 – плохое смешение, 10 – отличное смешение), причем введение каучука СКТФВ не ухудшает качества смешения. Введение аэросила А-300 одновременно с техническим углеродом позволяло удерживать несовместимые каучуки в связанном состоянии, что могло бы отвечать феномену образования пространственной сетки из подобранного наполнителя, описанному в работах [15, 16]. Затем оптимизацией режимов смешения на вальцах добивались достаточно равномерного распределения наполнителей в структуре каучуков.

Агломераты диаметром 60 мкм и более отсутствовали во всех образцах. Количество мелких агломератов диаметром 3 мкм изменялось от 400 до 1100, однако корреляции с содержанием каучука СКТФВ в смеси не наблюдалось, и результат предположительно зависел от качества приготовления смеси на вальцах. На рис. 2 представлена диаграмма расчета агломератов (среднее значение) для вулканизата резиновой смеси, содержащей 12% (по массе) каучука СКТФВ в общем каучуке. Данная диаграмма показывает количество частиц для определенного размерного диапазона (диаметр частиц в мкм указан под столбцами).

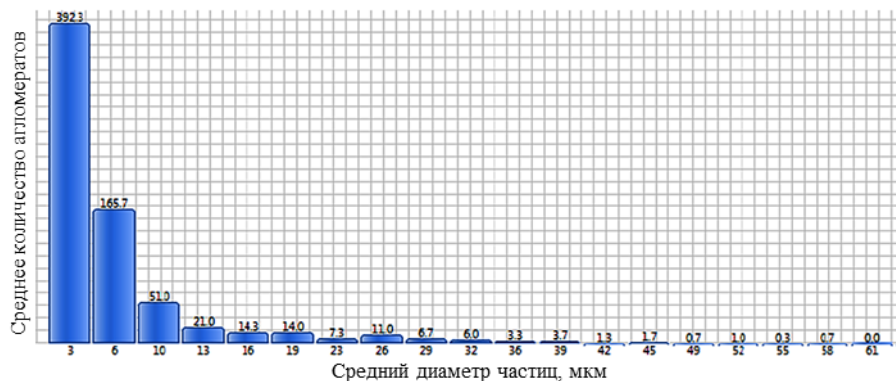


Рис. 2. Диаграмма расчета агломератов (среднее значение) для резиновой смеси с содержанием 12% (по массе) каучука СКТФВ в общем каучуке

Для вулканизации резиновой смеси опробованы органический пероксид и смесь органического пероксида с серой, а также тиурамный и сульфенамидный ускорители.

В табл. 2 приведены результаты условной прочности при растяжении вулканизатов смеси СКЭПТ и СКТФВ (в соотношении (70–75):(30–25)% (по массе) в каучуке соответственно) для различных вулканизирующих систем. Видно, что наличие серы улучшает условную прочность резины. Предполагается, что комбинация углерод-углеродных и полисульфидных связей обеспечивает лучшую сшивку эластомеров. Известно также, что совместное использование серы и органического пероксида устраняет потерю органического пероксида за счет термического разложения.

Наибольшая прочность вулканизата достигалась в присутствии сульфенамидного ускорителя, который имеет более высокую растворимость в этиленпропилендиеновом каучуке, что позволило увеличить его содержание в смеси по сравнению с тиурамным. Имеются также данные, что сульфенамидный ускоритель способствует образованию преимущественно полисульфидных поперечных связей, в то время как тиурамы образуют в значительной степени моно- и дисульфидные связи. Известно, что сопротивление разрыву вулканизатов возрастает в ряду: углерод-углеродные < моно-, ди- < полисульфидные связи. Поперечные полисульфидные связи наиболее подвижные в этом ряду, их способность легко перегруппировываться под нагрузкой объясняет повышенные значения прочности, эластичности и усталостной выносливости вулканизатов.

Таблица 2

Условная прочность при растяжении для различных вулканизирующих систем

Вулканизирующая система	Условная прочность при растяжении, МПа
Органический пероксид	8,2
Органический пероксид+сера+тиурамный ускоритель	9,0
Органический пероксид+сера+сульфенамидный ускоритель	10,9

Типичная кривая вулканизации, полученная в оптимальных условиях (вулканизирующая система: органический пероксид+сера+сульфенамидный ускоритель), представлена на рис. 3. Температура вулканизации составляла 170°C; максимальный крутящий момент 17,05 дН·м; минимальный крутящий момент 2,33 дН·м; продолжительность вулканизации 25 мин.

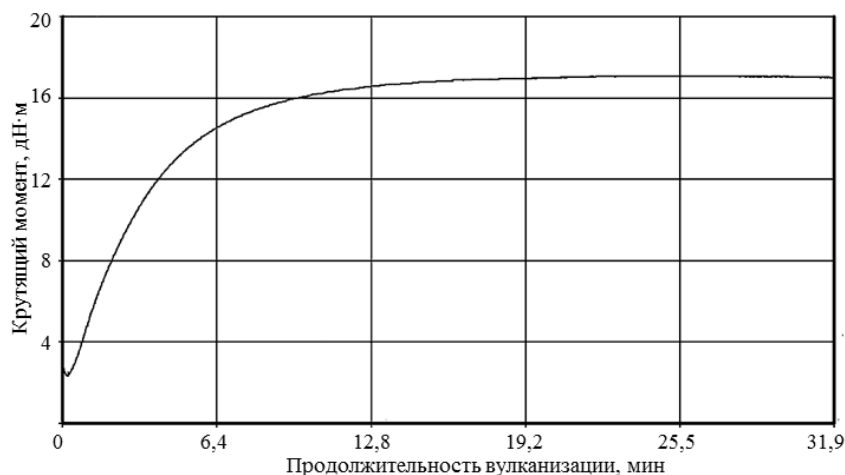


Рис. 3. Типичная кривая вулканизации вулканизата смеси каучуков СКЭПТ и СКТФВ

В работе исследовано относительное удлинение при разрыве вулканизатов с различным соотношением каучуков СКЭПТ и СКТФВ в смеси. На рис. 4 представлена зависимость относительного удлинения при разрыве от доли каучука СКТФВ в общем каучуке, которая может быть описана линейным уравнением. Оптимальным представляется содержание каучука СКТФВ от 10 до 20% (по массе) в общем каучуке.

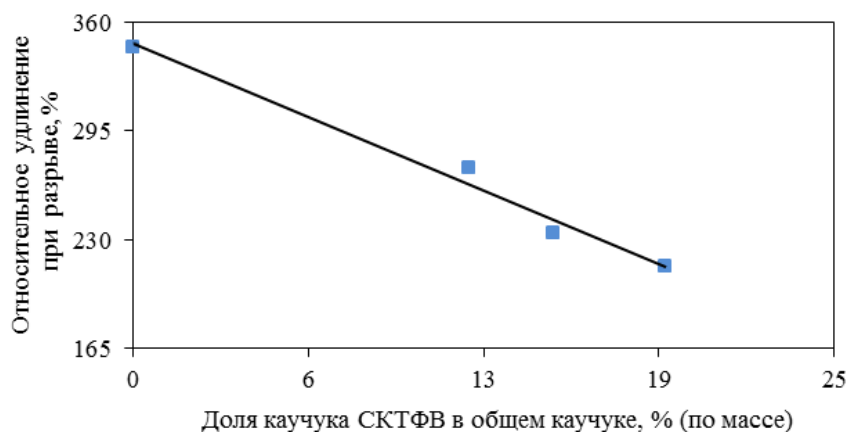


Рис. 4. Относительное удлинение при разрыве каучука СКТФВ в общем каучуке

В указанном диапазоне относительное удлинение вулканизата составляло не менее 200%, а уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения при 100°C в течение 72 ч не превышало 15%.

Исследовали также относительную остаточную деформацию сжатия при деформировании на 20% после выдержки на воздухе при температуре 100°C. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Относительная остаточная деформация сжатия (ОДС) вулканизатов смеси каучуков СКЭПТ и СКТФВ

Доля каучука СКТФВ в общем каучуке, % (по массе)	ОДС, %
19	26
15	28
12	33

Видно, что увеличение содержания силоксанового каучука в смеси улучшает показатель остаточной деформации сжатия резины. Известно, что силоксановые каучуки обладают высокой термостойкостью благодаря большой прочности связи Si–O, в то же время их макромолекулы отличаются высокой степенью подвижности, а поверхностная энергия незначительна за счет боковых органических групп, обрамляющих скелет макромолекулы Si–O. Этим объясняются широкий температурный диапазон использования силоксановых каучуков и высокие показатели остаточной деформации сжатия резин на их основе.

Морозостойкость исследуемой резины определяли измерением температуры хрупкости и коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия (K_v). В табл. 4 представлены результаты измерений морозостойкости для разного содержания каучука СКТФВ в исследуемой смеси.

Таблица 4

Температура хрупкости и коэффициент морозостойкости вулканизатов смеси каучуков СКЭПТ и СКТФВ

Доля каучука СКТФВ в общем каучуке, % (по массе)	Температура хрупкости, °C	Коэффициент морозостойкости K_v
19	<(-70)	0,22 при -50°C
15	-70	
12	-69	
0	-64	0,2 при -50°C

Можно заключить, что увеличение содержания каучука СКТФВ в общем каучуке существенно снижает температуру хрупкости резины. Добавление каучука СКТФВ также дало некоторое увеличение значения коэффициента морозостойкости. Известно, что эластические свойства резины при низких температурах связаны с порогом кристаллизации или стеклования каучуков, входящих в ее состав. Поэтому для увеличения значений K_v рассматриваемой резины представляются перспективными дальнейшие исследования совместимости каучуков СКЭПТ и СКТФВ в смеси: оптимизация наполнителей по размеру, структуре, поверхности их частиц, добавление связующих агентов для двух каучуков. Другой возможный подход – использование пластификаторов в рецептуре резиновой смеси.

Свойства исследуемой резины при соотношении 88:12% (по массе) соответственно каучуков СКЭПТ и СКТФВ в сравнении со свойствами уплотнительной резины массового ассортимента марки ИРП-1375 (ТУ38 0051166–2015) на основе смеси этиленпропиленового и бутадиен-стирольного каучуков приведены в табл. 5. Видно, что в предложенной рецептуре усилены упруго-прочностные свойства и снижена температура хрупкости.

Таблица 5

Свойства исследуемой резины в сравнении с резиной ИРП-1375

Свойства	Значения свойств для	
	вулканизата смеси каучуков СКЭПТ-40 и СКТФВ-803	резины марки ИРП-1375
Условная прочность при растяжении, МПа (не менее)	14,2	10,8
Относительное удлинение при разрыве, % (не менее)	273	160
Температура хрупкости, °С (не более)	-69	-65
Остаточная деформация сжатия при деформировании на воздухе в течение 24 ч при деформации 20%, % (не более)	33 (при температуре 100°С)	50 (при температуре 150°С)
Уменьшение относительного удлинения при разрыве после старения при 100°С в течение 72 ч, % (не более)	5,0	35,0
Коэффициент морозостойкости при температуре -50°С (не менее)	0,22	0,2

Заключения

1. Этиленпропилендиеновый каучук СКЭПТ-40 и метилфенилсилоксановый каучук СКТФВ-803 показывают удовлетворительное смешение при содержании каучука СКТФВ от 0 до 30% (по массе) в общем каучуке в присутствии двух типов усиливающих наполнителей разной химической природы: технического углерода (П-324) и оксида кремния (аэросил А-300).

2. Наилучшие упруго-прочностные свойства вулканизата достигаются при использовании комбинированного вулканизующего агента: органического пероксида и серы в присутствии сульфенамидного ускорителя.

3. Оптимальным соотношением каучуков СКЭПТ и СКТФВ в смеси представляется диапазон от 10 до 20% (по массе) каучука СКТФВ в общем каучуке. Выбор обусловлен оптимальными механическими и морозостойкими характеристиками резины.

4. Увеличение содержания каучука СКТФВ в смеси улучшает показатели относительной остаточной деформации сжатия и температуры хрупкости вулканизата.

5. Исследуемая резина на основе каучуков СКЭПТ и СКТФВ имеет повышенные физико-механические и морозостойкие показатели по сравнению с массово применяемой уплотнительной резиной марки ИРП-1375 на основе смеси этиленпропиленового и бутадиен-стирольного каучуков. Так, для рекомендованного диапазона от 10 до 20% (по массе) каучука СКТФВ в общем каучуке наблюдалось увеличение условной прочности на ~50%, относительного удлинения – на ~40%, снижение температуры хрупкости на 7°С по сравнению с показателями для резины ИРП-1375.

Для улучшения морозостойкости (температуры хрупкости и коэффициента K_v) исследуемой резины перспективной представляется дальнейшая работа над совместимостью каучуков СКЭПТ и СКТФВ в смеси, а именно – оптимизация наполнителей с учетом химической природы поверхности их частиц, добавление связующих агентов для двух каучуков. Применение пластификаторов в рецептуре смеси также могло бы быть эффективным.

Результаты, полученные в данной работе, представляют интерес для разработки новых марок морозостойких и озоностойких резин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технология. 2016. №2 (14). С. 16–21.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. №2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
5. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
6. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
7. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 25–29. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-25-29.
8. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 309–314.
9. Ефимов В.А., Шведкова А.К., Коренькова Т.Г., Кириллов В.Н. Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.04.2019).
10. Rubber compositions containing ethylene-propylene-diene terpolymers or ethylene-propylene copolymers and silicones: pat. US4341675A; filed 08.04.80; publ. 30.03.01.
11. Epdm and/or ethylene propylene and silicon rubber compositions: pat. CA1301982C; filed 30.03.87; publ. 26.05.09.
12. Silicon rubber/conductive ethylene propylene terpolymer rubber and its preparing method: pat. CN1186381C; filed 20.06.03; publ. 26.01.05.
13. Silicone rubber and terpolymer EP rubber blend and preparation method thereof: pat. CN103602067A; filed 20.10.13; publ. 26.10.14.
14. Silicone rubber/EPDM/LDPE ternary blending foaming material and preparation method thereof: pat. CN106867118A; filed 01.03.17; publ. 20.06.17.
15. Composite material from silicon rubber and ethylene-propylene-copolymer or terpolymer rubber: pat. EP0484245A1; filed 31.10.90; publ. 18.03.19.
16. Silicone rubber modified polymer compositions, to their preparation, and this material comprehensive wiper method: pat. DE102008001007A1; filed 04.04.08; publ. 18.03.19.

УДК 678.747.2

С.С. Малаховский¹, С.И. Мишкин¹**ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ
ВТОРИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-73-79

Приведены современные методы извлечения углеродного армирующего наполнителя из полимерных композиционных материалов. Наиболее популярными методами являются сольволиз и пиролиз. Представлены конкретные изделия из переработанного углеродного волокна и фирмы, которые специализируются в данной сфере производства. Показано, что наиболее востребованным способом производства с использованием вторичного углеродного волокна является 3D-печать из гранул на основе термопластичного полимера.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, вторичная переработка, вторичное применение, армированные пластики.

S.S. Malakhovskiy¹, S.I. Mishkin¹**THE MAIN TRENDS OF RECEIVING AND APPLICATIONS
SECONDARY CARBON FIBRES (review)**

Describes the modern methods of extracting carbon reinforcing fibers from polymer composite materials. The most popular methods are solvolysis and pyrolysis. Presents specific products from recycled carbon fiber and firms that specialize in this area of production. It is shown that the most popular method of manufacturing using recycled carbon fiber is 3D-printing from granules based on a thermoplastic polymer.

Keywords: polymer composite material, recycling, secondary use, fiber reinforced plastic.

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 России и во всем мире неуклонно растет производство и потребление полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1, 2]. Причины быстрого роста композитной отрасли следующие: малая плотность изделий, высокие физико-механические характеристики, стойкость к коррозии и агрессивным средам, возможность создания материалов с заданными уникальными и специальными свойствами и многое другое. Все это дает импульс для производителей и исследователей к внедрению и распространению ПКМ с различными наполнителями (в том числе и углеродными) и полимерными матрицами [3–5].

Поскольку спектр применения углеродных ПКМ расширился, возникла острая необходимость во вторичной переработке композитов [6]. Проблема отходов осложняется тем, что постоянно растет объем применения таких материалов во многих секторах промышленности: спортивной индустрии, авиастроении, транспорте, строительстве, ветроэнергетике и т. д. Важным фактором повышения внимания к проблеме утилизации ПКМ является также все более жесткое усиление законодательства ряда стран в области экологии и переработки отходов.

С каждым годом техника, десятки и сотни самолетов и вертолетов, сотни тысяч автомобилей и прочих средств передвижения устаревают. Все больше производителей стремятся снизить издержки и получить максимальную выгоду с единицы товара. Так, сплавы и металлические изделия давно заменяются легкими и прочными конструкционными углепластиковыми – например, доля углеродного композитного материала в конструкции пассажирских самолетов уже достигла 50% [7], а автомобильные концерны стремятся найти новые решения для внедрения композитов в машины. Мировая структура потребления углепластиков такова, что треть (33%) всего их потребления приходится на автомобилестроение и авиакосмическую технику [8].

Все эти показатели свидетельствуют об огромном масштабе невостребованного материала, который не способен разлагаться до исходных компонентов самостоятельно. Иная проблема заключается в высокой цене армирующего наполнителя – углеродных жгутов и тканей, чья стоимость существенно влияет на стоимость конечного изделия.

При утилизации отходов углепластика можно решить несколько проблем:

- экологическую – среда получит меньше твердых и сложноразлагаемых отходов;
- изделие из вторичного углепластика будет стоить меньше, чем изделие, полученное из первичных непрерывных волокон;
- сократится потребление нефтересурсов и снизится антропогенная нагрузка.

При создании углеродного ПКМ перед материаловедом и химиком стоит непростая задача – получить высокопрочный, стойкий к агрессивным средам и тепловлажностному старению углепластик. Именно такие положительные качества углепластика вносят ограничения в процесс утилизации ПКМ [9, 10].

Основной путь решения проблемы утилизации ПКМ – это их вторичная переработка. Задача при утилизации ПКМ – извлечение дорогостоящего армирующего углеродного наполнителя, который в дальнейшем может использоваться повторно при производстве ПКМ.

Полученное вторичное углеродное волокно уже не несет в себе те ценные качества, которые были задействованы при изготовлении первичного материала. В результате химической деструкции, механических обработок и пиролиза первоначальные характеристики наполнителя, а именно удельная прочность и жесткость, утрачиваются. Восстановленные волокна не могут быть востребованы в конструкциях, требующих жесткости и высокой прочности, по причинам, изложенным ранее. Например, углеродные наполнители, задействованные в конструкциях силовых элементов корпуса самолета (кессонов стабилизатора, киля и т. д.), не могут быть повторно использованы в аналогичных частях.

Чаще всего после переработки вторичные волокна получают рублеными, что ограничивает сферу их применения. В настоящее время промышленное производство с использованием переработанных волокон – довольно редкое явление в России, что объясняется неуверенностью производителя в реализации продукта, а покупателя – в достаточно высоких механических параметрах конечного изделия.

Переработка композитов остается сложной задачей [11], несмотря на достаточно большой объем научно-технической литературы, посвященной данной проблематике как внутри страны, так и за рубежом.

Методы утилизации армированных углеродными волокнами ПКМ

В настоящее время существует три способа вторичной переработки ПКМ: физический, химический и термический [12]. Самым распространенным, достаточно простым и дешевым методом является механическая переработка. Вышедшее из эксплуатации

изделие подвергается механическому разрушению. В результате дробления, просеивания и сепарации образуются фракции порошков, обогащенные измельченными волокнами. Повторно такие порошки используют в качестве наполнителей для SMC (sheet molding compound) и BMC (bulk molding compound) материалов, а также для создания композиций, перерабатываемых по *crush-core*-технологии [13].

Радиационный метод утилизации ПКМ имеет свои недостатки: в первую очередь – это радиационное излучение для человека. Однако данный метод универсальный и заключается в подаче высокоэнергетического ионизирующего излучения на изделие, под действием которого практически вся полимерная матрица разрушается, а углеродный наполнитель остается неповрежденным.

К одному из самых распространенных способов переработки ПКМ относят химический метод утилизации, который, в свою очередь, делится на термокатализ, сольволиз и FBR-метод (окисление в псевдоожиженном слое).

Подробнее следует остановиться на сольволизе, так как именно этот метод получил наиболее широкое распространение, о чем свидетельствует достаточно большой объем работ по данной проблематике. С помощью сольволиза осуществляют химическую переработку ПКМ с использованием растворителей для растворения полимерной матрицы. Метод может быть реализован с использованием широкого набора растворителей, температур, давлений и катализаторов [14]. Установлено, что процесс сольволиза позволяет удалить до 90% смолы, в результате чего образуются восстановленное волокно и жидкая фракция, состав которой имеет потенциальную коммерческую ценность, так как содержит такие вещества, как бензойную кислоту, бензальдегид, изопропилфенилкетон, метилэтиловый эфир, метилизобутиловый эфир, бензол и ацетальдегид [12, 15]. Недостатком сольволиза является необходимость очистки углеродного наполнителя от растворителя и остатков полимерной матрицы на волокне. Так, в Институте органического синтеза УрО РАН им. И.Я. Постовского совместно с АО «ВУХИН» (г. Екатеринбург) разработан сольватационный метод обработки отходов ПКМ с выделением наполнителя и химических продуктов. В качестве растворителя использован каменноугольный пек при атмосферном давлении и температуре 360–400°C. Отсутствие в каменноугольном пеке соединений с низкой температурой кипения позволяет проводить процесс при атмосферном давлении с выделением из реактора органических продуктов деструкции полимерного связующего ПКМ. Кроме того, каменноугольный пек является дешевым многотоннажным промышленным продуктом.

Термические способы переработки ПКМ включают: сжигание, газификацию и пиролиз. Из трех представленных методов самым распространенным методом утилизации армированных пластиков является пиролиз. Все три метода требуют высоких энергетических затрат (подвод теплоты), а в первом случае – дополнительного подвода кислорода. Сжигание ПКМ ведет к загрязнению воздуха, а также может быть повреждено углеродное волокно, так как, например, при пиролизе температура сжигания в печи поднимается до 1500°C. Однако, по свидетельству авторов работы [12], преимуществами пиролиза являются высокий выход волокон при оптимизированном процессе, использование теплоты от разложения полимерного связующего, универсальность оборудования, хорошая адгезия эпоксидного связующего к переработанным волокнам армированного пластика.

Следует отметить, что предпочтительными методами при утилизации ПКМ на основе углеродных наполнителей являются пиролиз и сольволиз [12].

Применение вторичных углеродных волокон

Максимальный срок службы, например, самолетов достигает 30 лет, а применение углепластиков в авиастроении происходит уже более 50 лет, что, в свою очередь, приводит к большому объему не востребовавшего материала на полигонах захоронения. Отходы углеродных волокон, использованных в аэрокосмической отрасли, исчисляются тысячами тонн в год, они могут быть легко перенаправлены для применения в интерьерах самолетов, в электромобилях, в потребительских товарах и спорт-индустрии.

Вторичное рубленое и измельченное углеродное волокно можно применять в качестве наполнителя с большинством конструкционных термопластов с различными объемными долями наполнения. Типичными термопластами, которые возможно армировать углеродным волокном, являются ABS-пластик, полиамид 6, полиамид 66 и полиэтилен. Стоимость извлеченных из ПКМ волокон до 50% меньше стоимости первичного волокна, что делает экономически выгодным их применение.

Успешным примером по рециклингу и вторичному применению углеволокна можно считать компанию Vartega Inc. (США), развивающую технологии, специализирующиеся на процессе переработки армирующего углеродного наполнителя. По заявлению компании переработанное углеродное волокно этой фирмы марки Vartega обладает хорошими механическими свойствами, а также минимальным коэффициентом линейного теплового расширения и высокой электропроводностью и используется в товарах потребительского сектора, а также в нефтяной и газовой промышленности [16]. Переработанные волокна марки Vartega могут быть задействованы в разных областях, включая нетканые материалы, термопластичные гранулы и волокна для 3D-печати. Технологии запатентованы и являются коммерческой тайной [16].

Примером применения вторичного углеродного волокна может служить композитный сосуд (рис. 1), который сконструирован компанией Steelhead Composites и изготовлен методом намотки из переработанного жгута, поставляемого фирмой Vartega.



Рис. 1. Композитный сосуд для газов из вторичного углеродного волокна [17]

Плодотворным можно назвать сотрудничество американского авиагиганта Boeing и британской компании ELG Carbon Fiber (CF), целью которого является создание новых углеродных материалов на переработанном волокне. Фирма Boeing поставляет поврежденные или изношенные детали конструкций самолета из ПКМ, из которых с помощью пиролиза извлекается ценное углеродное волокно. Вторичный материал поставляется другим компаниям и может быть использован для производства таких продуктов, как электронные аксессуары, автомобильное оборудование или даже мебель (рис. 2) [18]. Компания ELG CF перерабатывает при помощи запатентованного процесса пиролиза более 2000 т отходов в год, используя в качестве сырья как отходы производства, так и отвержденные детали [19].



Рис. 2. Дизайнерские стулья из вторичного углеродного волокна [20]

Другим примером использования композитного мусора может служить компания Plastic Omnium (Франция) восстановленные и измельченные волокна применяются в формовочных смесях для автомобильных изделий.

Компания Universal Asset Management (UAM) использовала вторичное углеродное волокно из деталей коммерческих самолетов в составе гранул на основе термопласта для 3D-печати. Из полученных гранул напечатан стенд двигателя (рис. 3), что подтверждает возможность применения материала из вторичного углеродного волокна для аддитивного производства [21].



Рис. 3. Стенд двигателя, изготовленный из переработанного углеродного волокна [21]

Следует отметить, что именно аддитивные технологии, такие как 3D-печать, становятся все более востребованы для создания изделий из вторичного углеродного волокна.

Американская компания Carbon Conversations (Лэйк-Сити, США), которая специализируется на рециклинге углепластиков, производит рубленые волокна под брендом re-Evo®. Волокна подразделяются на высокопрочные и среднемодульные рубленые волокна, а также измельченные волокна. В зависимости от целей и задач, волокна перерабатываются по технологиям SMC и BMC или для наполнения термопластов для производства разнообразных продуктов. Недавно компания продемонстрировала часть днища автомобиля, произведенного из их материалов [22].

Компания CFK Valley Recycling (Германия) производит около 1000 т переработанных волокон в год, а партнерская компания CarboNXT изготавливает из полученного наполнителя различные виды нетканых материалов. Измельченное углеродное

волокно из вторичного сырья используется в качестве наполнителя для изготовления композитного материала на основе полиуретана для заднего и переднего бампера нового автомобиля Mercedes AMG GTC [23].

Компания Refiber (Дания) занимается получением вторичного стекловолокна с помощью пиролиза. Далее его смешивают с полипропиленом, который выступает в качестве полимерной матрицы, для формования изоляционных плит [23].

Следует отметить, что не только восстановленные углеродные волокна находят место во вторичных изделиях, но для этого также могут быть задействованы при рециклинге стекло- и органопластики. Источники отходов – это бракованные детали, изделия с истекшим сроком годности, обрезки, неиспользованные препреги, остатки волокон на бобинах и т. д. [23].

Заключения

Полимерные композиты успешно внедрены во многие отрасли промышленности благодаря их уникальным физико-механическим свойствам. Углеродное волокно в составе ПКМ является дорогостоящим сырьем, которое необходимо извлекать из вышедших из эксплуатации изделий и применять повторно. Помимо дороговизны основного компонента, многие специалисты и ученые задумываются о сокращении потребления нефтересурсов и переходе к энергоемкому и ресурсосберегающему образу жизни.

В настоящее время решение проблемы утилизации и переработки ПКМ является приоритетной материаловедческой и технологической задачей [24]. Все больше в качестве метода получения вторичных углеродных волокон используется сольволиз, хотя ранее основными методами утилизации были пиролиз и механическое дробление ПКМ.

С каждым годом также увеличивается количество компаний, которые используют в качестве сырья для изготовления изделий вторичные углеродные волокна. Их применение уже распространилось на аддитивные технологии. Рубленое вторичное волокно в различных пропорциях смешивают с термопластом и получают готовые изделия из гранул с помощью 3D-принтера.

Ранее основным продуктом, получаемым из переработанного волокна, являлись теплоизоляционные маты, а в настоящее время многие компании предлагают уже готовые изделия широкого народного потребления. Фирмы, которые занимаются вторичной переработкой ПКМ, вплотную работают с крупными потребителями композитов, у которых, в свою очередь, появилась возможность избавляться от вышедших из строя изделий из ПКМ, не загрязняя окружающую среду.

Анализ зарубежной научно-технической литературы и существующих методов использования вторичного углеродного наполнителя показал актуальность работ в этой области материаловедения. Вторичное углеродное волокно, извлеченное из состава ПКМ различными способами, уже находит широкое применение в различных отраслях промышленности – в основном в интерьере самолетов, автомобилей и судов, а также в дизайне мебели, панелей и малых архитектурных форм [25].

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., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
3. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // Эксперт. 2015. №28 (951). С. 48–51.
4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.

5. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносов А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind. и Toho Tenax // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.
6. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
7. Дасковский М.И., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Систематизация базисных факторов, препятствующих внедрению полимерных композиционных материалов в России (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №5 (41). Ст. 06. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 09.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-6-6.
8. Мишкин С.И., Малаховский С.С. Быстроотверждаемые связующие и препреги: получение, свойства и области применения (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2019. №5 (77). Ст. 04. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-32-40.
9. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.07.2019).
10. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 344–348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.
11. Pimenta S., Pinho S.T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: technology review and market outlook // *Waste Management*. 2011. Vol. 31. No. 2. P. 378–392.
12. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №8. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 11.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.
13. Чурсова Л.В., Цыбин А.И., Гребенева Т.А., Панина Н.Н. Рециклинг эпоксидных связующих и полимерных композиционных материалов на их основе (обзор) // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №5–6 (31). Ст. 06. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 12.07.2019).
14. Куликова Ю.В., Тукачева К.О. Анализ технологий утилизации полимерных композиционных материалов // *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология*. 2017. №4. С. 103–122.
15. Conroy A., Halliwell S., Reynolds T. Composite recycling in the construction industry // *Composites*. Part A. 2006. Vol. 37. P. 1216–1222.
16. Products: Application and Properties // Vartega: офиц. сайт. URL: <https://www.vartega.com> (дата обращения: 12.07.2019).
17. Steelhead-composites-winds-first-recycled-COPV-with-Vartega-fiber // Vartega: офиц. сайт. URL: <https://www.vartega.com/news-and-media/2017/5/24/steelhead-composites-winds-first-recycled-COPV-with-vartega-fiber> (дата обращения: 13.07.2019).
18. Smalley M. Boeing, ELG Carbon Fibre to recycle aerospace materials // *Recycling today* [Электронный ресурс]. URL: <https://www.recyclingtoday.com/article/boeing-carbon-fibre-recycle-aerospace-materials/> (дата обращения: 15.07.2019).
19. По материалам www.recyclingtoday.com, www.compositesworld.com. Переработка композитов набирает силу // *Композитный мир*. 2017. №3. С. 48–53.
20. Каталог материалов дизайнерской мебели // Kickstarter: офиц. сайт. URL: <https://www.kickstarter.com/projects/1868198703/the-recycled-carbon-chair> (дата обращения: 14.07.2019).
21. UAM Says It's First To Recycle Aircraft Carbon Fiber // *The ProfitChain*: офиц. сайт. URL: <https://www.theprofitchain.com/recycle-aircraft-carbon-fiber/> (дата обращения: 16.07.2019).
22. Маты и текстиль из переработанного углеродного волокна // *Carbon Conversations*: офиц. сайт. URL: <http://www.carbonconversations.co.uk/2017/01/new-website.html> (дата обращения 17.07.2019).
23. Job S. Summary of recent research and development // *Composite Recycling – Materials KTN Report*. 2010. P. 5–7.
24. Шайдурова Г.И., Шевяков Я.С., Васильев И.Л. Оценка возможности утилизации углепластиков химическим методом // *Прикладная экология*. 2018. №3. Т. 8. С. 135–140. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-3-135-140.
25. Павлюченкова М.А., Куликова Ю.В. Анализ направлений использования вторичного углеволокна // *Химия. Экология. Урбанистика*. 2018. Т. 1. С. 470–473.

УДК 678.8

А.Г. Гуняева¹, Е.А. Вешкин¹, Н.В. Антюфеева¹, А.Н. Панафидникова¹, В.А. Ефимик²

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНДЕНСАЦИОННОЙ ВЛАГИ
НА ПРЕПРЕГ УГЛЕПЛАСТИКА
НА ОСНОВЕ РАСТВОРНОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО
И ПКМ НА ЕГО ОСНОВЕ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-80-88

Проведена оценка влияния конденсационной влаги, которая может образоваться при хранении препрега углепластика (в том числе при нарушении условий хранения) в морозильной камере, на его реакционную способность и свойства отвержденного полимерного композиционного материала на его основе. В качестве объектов для исследования рассмотрены препрег марки ПУ-4э-2м на основе растворного эпоксидного связующего, применяющийся в серийном производстве, и углепластик на его основе марки КМУ-4э-2м. Методами термического анализа получены экспериментальные кривые с описанием реокинетического поведения анализируемых препрегов. Исследованы свойства углепластика КМУ-4э-2м на основе термостатированного и нетермостатированного препрега ПУ-4э-2м, в том числе после ускоренных климатических испытаний.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, эпоксидное полимерное связующее, хранение, реакционная способность, влага, препрег.

A.G. Gunyaeva¹, E.A. Veshkin¹, N.V. Antufeeva¹, A.N. Panafidnikova¹, V.A. Efimik²

**RESEARCH OF INFLUENCE OF THE CONDENSATION MOISTURE
ON CARBON FIBER PLASTIC PREPREG
ON THE BASIS OF SOLUTION EPOXY BINDER AND PCM ON ITS BASIS**

The influence of condensation moisture of prepreg of carbon fiber reinforced plastic based on mortar epoxy resins on its reactivity and the properties of cured polymeric composite material was done, including the condensation moisture that is formed when conditions in the refrigerator or freezer are violated. Prepreg PU-4e-2m used in mass production on the basis of a solution epoxy binder and carbon fiber reinforced plastic based on its KMU-4E-2m were considered as objects for research. Experimental DSC curves with detailed rheokinetic description the behavior of the analyzed prepregs were obtained. Properties of CFRP KMU-4e-2m based on thermostated and non-thermostated PU-4e-2m prepreg were investigated.

Keywords: polymeric composite materials, epoxy binder, storage, reactivity, moisture, prepreg.

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

²Акционерное общество «Пермский завод «Машиностроитель» [Joint Stock Company «Perm Plant «Mashinostroitel»]; e-mail: pzmash@perm.ru

Введение

Современное производство узлов и конструкций из полимерных композиционных материалов для авиационной техники основывается на препреговой технологии изготовления изделий [1]. Препреги – полуфабрикаты ПКМ – представляют собой организованную определенным образом систему волокнистых наполнителей, совмещенных

с полимерными связующими [2]. Полуфабрикаты – это, как правило, многокомпонентные, гетерогенные системы, поэтому при их производстве необходимо учитывать влияние отдельных компонентов на технологические свойства полуфабриката [3] и на эксплуатационные свойства [4] материала в готовом изделии. Препреги поставляются, как правило, в виде рулонов, намотанные на картонные или пластмассовые гильзы (шпули), между их слоями прокладывается слой разделительного материала – полиэтиленовой пленки [5]. Упакованный таким образом препрег может храниться от нескольких часов до года и даже более. Срок хранения полуфабриката (препрега) зависит от его компонентного состава и выдерживаемых условий хранения (температуры, влажности, продолжительности) [6]. Информация об условиях хранения, транспортировки, виде поставки и прочее указывается разработчиком материала в нормативном документе – технических условиях (ТУ) на материал.

После изготовления качественного, соответствующего нормативной документации материала и для гарантированной реализации всех указанных в ТУ свойств ПКМ [7, 8], необходимо строгое соблюдение условий транспортировки и хранения полуфабриката (препрега). Изготовитель гарантирует соответствие качества препрега только при соблюдении потребителем всех условий хранения, указанных в нормативном документе на материал.

В процессе хранения свойства препрега изменяются под воздействием различных факторов (химических, физических, биологических) [9]. В результате воздействия внешних факторов на препрег они могут спровоцировать внутренние химические процессы – от разрывов основной цепи макромолекул и их поперечных связей до отрыва радикалов и их присоединения к другой молекулярной цепи. Скорость протекания этих внутренних химических процессов в материале напрямую зависит от его молекулярного строения и наличия в связующем различного рода добавок и примесей. Среди многочисленных отверждающихся составов эпоксидные связующие в наибольшей степени отвечают требованиям (особенно технологическим), предъявляемым к матрицам волокнистых композиционных материалов. Основным компонентом являются эпоксидные смолы. В состав смол входят мономеры и олигомеры с различным числом звеньев и степенью разветвленности, с эпоксидными группами во всех или в части концевых звеньев и с гидроксильными группами в промежуточных и части концевых звеньев. Компоненты, входящие в состав связующего, являются активаторами различного рода цепных реакций в полимере, в том числе возникающих при воздействии образовавшейся и проникшей в него влаги, могут оказать значительное влияние на свойства препрега (в первую очередь на его реакционную способность) в процессе хранения [10].

В статье [11] на примере применяемого в серийном производстве деталей и агрегатов авиационной техники препрега марки ПУ-4э-2м (углепластик марки КМУ-4э-2м) на основе углеродной ленты ЭЛУР-П и растворного эпоксидного связующего ЭНФБ-2М рассмотрено влияние конденсационной влаги, которая может образоваться при хранении (в том числе при нарушении условий хранения) в морозильной камере, на его реакционную способность и свойства отверженного ПКМ на его основе.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

Материалы и методы

Исследования и анализ проводили на образцах из препрега ПУ-4э-2м (ТУ1-595-43-500–96) на основе углеродной ленты ЭЛУР-П (ГОСТ 28006–88) и растворного эпоксидного связующего ЭНФБ-2М (ТУ1-595-25-494–96), предназначенного для изготовления деталей и агрегатов конструкционного назначения, работающих в интервале температур от -60 до +150°C, и углепластика марки КМУ-4э-2м на его основе.

Эпоксидное связующее ЭНФБ-2м выполнено на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, эпокситрифенольной и полиэфирной смол, отвердителя [13], а также растворителя – изопропилового спирта или ацетона; рабочая температура 150°C, температура стеклования 170°C, температура деструкции 220°C.

Термоаналитические методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термомеханический анализ (ТМА), нашли широкое применение при анализе физических фазовых переходов и реокинетических процессов, которые происходят в материалах и сопровождаются либо выделением, либо поглощением тепла [14]. Методом ДСК непосредственно анализируют изменение теплосодержания в материалах как функцию температуры. Информационные данные, полученные с помощью этого метода, используют для моделирования с целью подбора и последующей возможной корректировки температурно-временного режима процесса отверждения ПКМ. Исследования проведены на калориметре швейцарской фирмы Mettler Toledo [15].

Результаты и обсуждение

Для проведения исследований изготовлена партия связующего марки ЭНФБ-2М и партия препрега марки ПУ-4э-2м на его основе, исследованы их свойства на соответствие требованиям ТУ1-595-25-494–96 и ТУ1-595-43-500–96 соответственно. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты анализа связующего ЭНФБ-2М и препрега ПУ-4э-2м

Показатель	Норма по ТУ	Усредненные результаты анализа
Связующее ЭНФБ-2М (ТУ1-595-25-494–96)		
Внешний вид	Однородный прозрачный раствор от светло-желтого до темно-коричневого цвета, не содержащий механических примесей	Однородный прозрачный раствор коричневого цвета, не содержащий механических примесей
Массовая доля нелетучих веществ, %	45–65	56,1
Время желатинизации при температуре 120±1°C, мин	8–30	27
Плотность, кг/м³	945–1020	989
Препрег ПУ-4э-2м (ТУ1-595-43-500–96)		
Массовая доля связующего, %	38–43	42,7
Массовая доля летучих веществ, %	Не более 2	0,7
Текучесть, %	12–22	18,2
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	130±25	129
Температура начала активной реакции отверждения, °C	135±25	138,5
Температура максимума реакции отверждения, °C	170±10	166,4

По результатам исследований установлено, что по внешнему виду, массовой доле нелетучих веществ, плотности, массовой доле связующего, массовой доле летучих веществ, текучести, тепловому эффекту реакции отверждения, температуре начала активной реакции отверждения, температуре максимума реакции отверждения партии связующего и препрега соответствуют требованиям ТУ1-595-25-494–96 и ТУ1-595-43-500–96 соответственно.

Из изготовленного препрега вырезаны образцы и проведены исследования влияния условий хранения препрега ПУ-4э-2м при температуре не более -18°C:

– многократной заморозки и разморозки препрега (реакционная способность);

– продолжительности хранения (в течение 1 и 3 мес) препрега ПУ-4э-2м;
 – конденсационной влаги, образующейся на препреге, в том числе при нарушении условий его хранения и термостатирования, указанных в ТУ, на свойства препрега ПУ-4э-2м и получаемого на его основе углепластика КМУ-4э-2м.

Согласно ТУ1-595-43-500–96 на препрег ПУ-4э-2м, его хранение должно осуществляться в герметично упакованном в полиэтиленовую пленку виде, в морозильной камере промышленного холодильника при температуре не более -18°C . Препрег, извлеченный из холодильника и предназначенный для переработки, выдерживают при температуре $20\pm 3^{\circ}\text{C}$, не вскрывая герметичной упаковки, не менее 6 ч до исчезновения конденсационной влаги на ее поверхности.

При соблюдении вышеизложенных условий гарантийный срок хранения препрега со дня изготовления будет составлять:

- при температуре $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ – 6 мес;
- при температуре не более $+5^{\circ}\text{C}$ – 8 мес;
- при температуре не более -18°C – 12 мес.

Для оценки влияния конденсационной влаги, которая может образоваться на препреге в процессе хранения, исследовано ее влияние на реакционную способность препрега ПУ-4э-2м методом ДСК по ММ1.595-11-414–2010 после его многократной заморозки, что происходит в условиях серийного производства изделий из ПКМ. Исследования проводили в течение 11 недель. Образец препрега, упакованный в полиэтиленовую пленку, на ночь помещали в морозильную камеру при температуре не более -18°C , утром следующего дня его вынимали и размораживали при комнатной температуре $20\pm 5^{\circ}\text{C}$. После этого из образца отбирали пробу и проводили исследования методами термического анализа, а затем образец снова помещали в морозильную камеру.

Реакционную способность связующего в препреге определяли методом ДСК при динамическом нагреве со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в воздушной среде, время гелеобразования – методом ТМА в изотермических условиях при переменной циклической нагрузке 1 Н с частотой 0,1–0,3 Гц при температуре 120°C . Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний препрега ПУ-4э-2м

Условия хранения	Тепловой эффект при отверждении связующего в препреге, Дж/г	Температура начала активной реакции отверждения, $^{\circ}\text{C}$	Температура максимума реакции отверждения, $^{\circ}\text{C}$	Время гелеобразования связующего в препреге, мин, при 120°C
По ТУ1-595-43-500–96	130 ± 25	135 ± 10	170 ± 10	–
В исходном состоянии	152	138	170	33
Выдержка один день в комнате после заморозки в течение:				
– одной недели	152	137	170	32
– двух недель	151	136	170	32
– трех недель	148	137	170	31
– четырех недель	149	136	170	30
– пяти недель	140	135	169	28
– шести недель	142	136	168	27
– семи недель	141	135	168	27
– восьми недель	140	135	168	27
– девяти недель	135	135	168	26
– десяти недель	136	135	168	25
– одиннадцати недель	132	135	166	25

По результатам исследований установлено, что по истечении 11 циклов разморозки препрега конденсационная влага незначительно влияет на реакционную способность связующего в препреге ПУ-4э-2м, все показатели в норме и входят в диапазон

значений по ТУ на препрег ПУ-4э-2м. Время гелеобразования и тепловой эффект реакции отверждения связующего снижается, но остается в пределах значений по ТУ. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при многократной заморозке в препрег может попадать конденсационная влага и оказывать влияние на химические процессы отверждения в полимерной матрице, снижая время гелеобразования, что впоследствии окажет влияние на физико-механические характеристики отвержденного материала.

Проведена оценка влияния времени хранения препрега ПУ-4э-2м при температуре не более -18°C на свойства получаемого из него углепластика КМУ-4э-2м, в том числе после ускоренных климатических испытаний (кипячения).

В этой связи изготовлены плиты углепластика КМУ-4э-2м из препрега, хранившегося в течение 1 и 3 мес в морозильной камере при температуре -18°C . Перед изготовлением углепластика препрег термостатировали в соответствии с ТУ1-595-43-500–96 при комнатной температуре $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ в течение суток, не вскрывая герметичную упаковку. Плиты изготавливали из препрега в соответствии с режимом отверждения, указанным в ТУ. Далее проведены физико-механические испытания образцов в исходном состоянии, после хранения 1 и 3 мес. Все образцы также подвергали ускоренным климатическим испытаниям (кипячению) с целью оценки их физико-механических свойств. Определены: предел прочности при сжатии – по ГОСТ 25.602–2019; предел прочности и модуль упругости при растяжении – по ГОСТ 25.601–2017 и ГОСТ 11262–2017; предел прочности и модуль упругости при изгибе – по ГОСТ 25.604–2019; плотность – по ГОСТ 15139–80. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний углепластика КМУ-4э-2м, изготовленного на основе связующего ЭНФБ-2М, в исходном состоянии и после кипячения

Показатели, обязательные для проверки	Значения по нормативной документации	Значения показателей для углепластика КМУ-4э-2М (до и после кипячения)					
		в исходном состоянии		после хранения в течение, мес			
				1		3	
		до	после	до	после	до	после
Предел прочности при сжатии, МПа (не менее)	900 (по ТУ)	925	915	920	910	922	910
Предел прочности при изгибе, МПа (не менее)	1200 (по ТУ)	1265	1255	1260	1250	1251	1245
Модуль упругости при изгибе, ГПа (не менее)	115 (по ТУ)	135	134	135	132	130	131
Предел прочности при растяжении, МПа (не менее)	900 (по ТУ)	910	905	915	904	910	907
Прочность при межслойном сдвиге, МПа	65 (по паспорту)	67	66	67	65	67	66
Содержание связующего, % (по массе)	38–43 (по ТУ)	41	41	41	41	42	42
Плотность, г/см ³	1,48–1,52 (по паспорту)	1,52	1,52	1,52	1,52	1,50	1,50
Толщина монослоя углепластика, мм	0,11–0,13 (по паспорту)	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
Температура стеклования матрицы в углепластике, $^{\circ}\text{C}$ (не менее)	175 (по ТУ)	178	165	177	163	175	163
Степень отверждения, %	–	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9

В результате проведенных экспериментов установлено, что влагопоглощение углепластика КМУ-4э-2м за сутки кипячения составило 0,74%, влага повлияла на температуру стеклования пластика, тем самым уменьшив диапазон его рабочих температур. Физико-механические свойства углепластика КМУ-4э-2м под влиянием влаги увеличились, видимо за счет частичного заполнения пор влагой.

Рассмотрим случай нарушения условий хранения препрега при его термостатировании, т. е. при разморозке (выдержке) при комнатной температуре перед началом технологического процесса выкладки изделия.

Для определения влияния влаги, образующейся на поверхности препрега при извлечении его из морозильной камеры с температурой не более -18°C , изготовлены два вида углепластика КМУ-4э-2м из термостатированного (согласно ТУ препрег выдерживали при температуре $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$, не вскрывая герметичной упаковки, не менее 6 ч до исчезновения конденсационной влаги на ее поверхности) и нетермостатированного препрега, а также проведены термоаналитические исследования обоих видов препрега на приборах DSC-204F1 и TG-209 F1 Libra фирмы Netzsch.

Термогравиметрические исследования проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ).

На рис. 1 на кривой 4 наблюдается больше возмущений ДСК-сигнала относительно кривой 2, аналогично кривым ДТА (дифференциальный термический анализ).

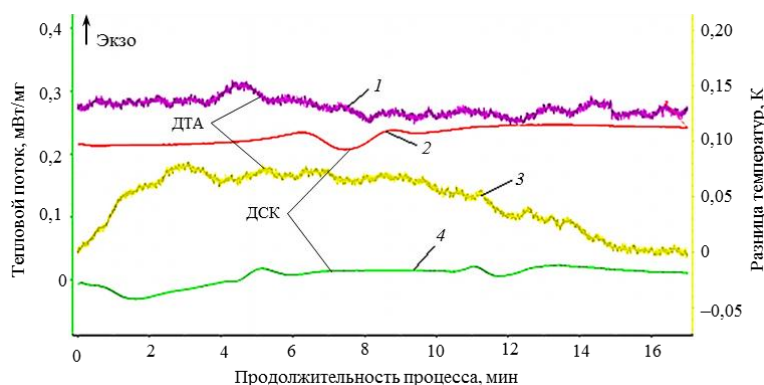


Рис. 1. Термограммы ДСК и ДТА выдержки препрегов:

1, 2 – термостатированный образец; 3, 4 – образец после морозильной камеры

На рис. 2 видно, что параметры тепловых эффектов реакций образцов отличаются в пределах погрешности измерения.

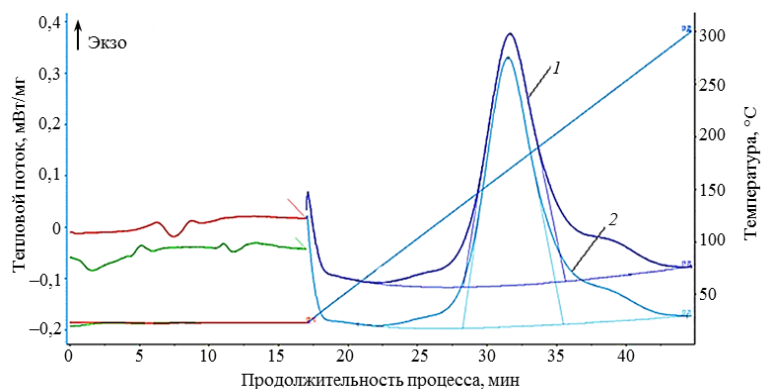


Рис. 2. Термограммы ДСК для препрега ПУ-4э-2м термостатированного (1) и после морозильной камеры (2)

Сравнение ТГ- и ДСК-кривых при нагреве со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (рис. 3) показывает различие в уменьшении массы образцов. При 50°C зафиксирован пик повышения массы у каждого образца в размере 0,25%. Причина этого, вероятнее всего, заключается в инертности измерительной системы. На это указывает кривая изменения температуры (пунктирная линия): температура в течение 3 мин стабилизировалась и вышла на линейную скорость нагрева.

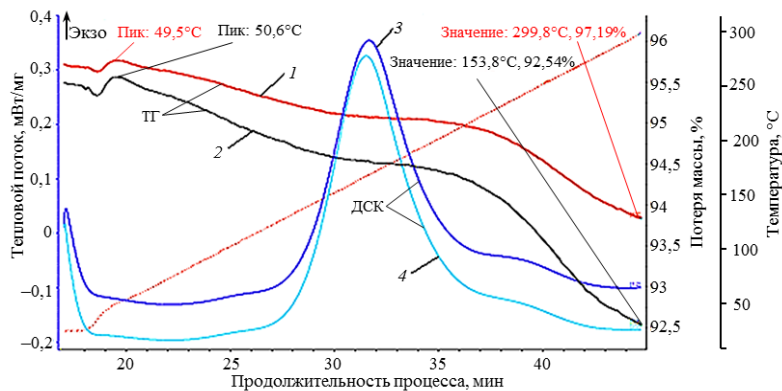


Рис. 3. Термограммы ДСК и ТГ при динамическом нагреве образцов: 1, 4 – термостатированного препрега; 2, 3 – после морозильной камеры

Из данных рис. 3 видно, что общая потеря массы (с учетом изотермы при 23°C) термостатированного образца меньше, чем у образца из морозильной камеры на 4,7%. Это объясняется наличием конденсационной влаги в образце из морозильной камеры.

При сравнении динамических сегментов кривых ДТА и ДСК (рис. 4) подтверждается эффективность разных анализов для данного материала: полиморфные превращения (без достаточного изменения массы), фиксирующиеся на кривой ДСК, не отражаются на кривых ДТА.

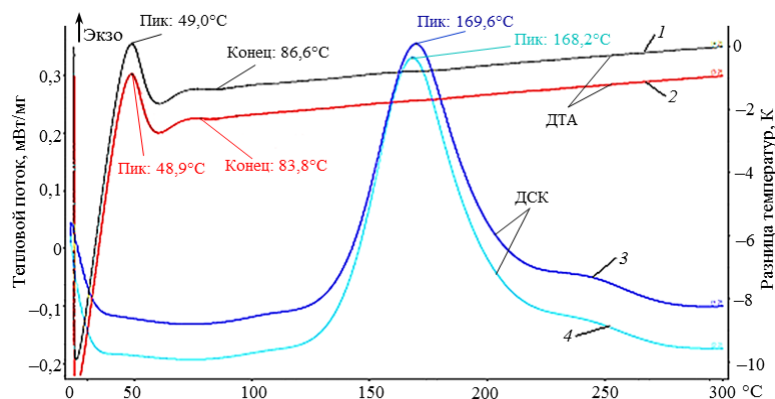


Рис. 4. Термограммы ДСК и ДТА при динамическом нагреве образцов: 1, 4 – термостатированного препрега; 2, 3 – после морозильной камеры

На кривых ДТА наблюдаются пики при температуре ~50°C, незначительная погрешность обуславливается дифференцированием кривой ТГ (рис. 3) и сглаживанием кривых на рис. 4. После температуры 60°C начинается процесс совместного испарения растворителей (ацетона и спирта), заканчивающийся при 86,6°C у термостатированного и 83,8°C – у образца после морозильной камеры. Различие завершения процессов в 5°C у образцов может быть обусловлено наличием дополнительной влаги в образцах из морозильной камеры, так как влага замедляет процесс испарения ацетона и спирта. На кривой ТГ (рис. 3) на данном участке наблюдается уменьшение массы.

В табл. 4 приведены результаты физико-механических испытаний углепластика КМУ-4э-2м, изготовленного из термостатированного при комнатной температуре препрега и препрега нетермостатированного. Формование углепластика проведено по режиму, приведенному в ТУ на материал. Рулон препрега хранился в морозильной камере при температуре не более -18°C в течение 1 мес.

Таблица 4

**Физико-механические свойства углепластика КМУ-4э-2м
на основе термостатированного и нетермостатированного препрега ПУ-4э-2м**

Показатели, обязательные для проверки	Значения по нормативной документации	Значения показателей для углепластика КМУ-4э-2м на основе	
		термостатированного препрега	нетермостатированного препрега
Предел прочности при сжатии, МПа (не менее)	900 (по ТУ)	925	840
Предел прочности при изгибе, МПа (не менее)	1200 (по ТУ)	1265	1225
Модуль упругости при изгибе, ГПа (не менее)	115 (по ТУ)	135	140
Предел прочности при растяжении, МПа (не менее)	900 (по ТУ)	910	885
Прочность при межслойном сдвиге, МПа	65 (по паспорту)	67	65
Содержание связующего, % (по массе)	38–43 (по ТУ)	41	41
Плотность, г/см ³	1,48–1,52 (по паспорту)	1,52	1,52
Толщина монослоя угле- пластика, мм	0,11–0,13 (по паспорту)	0,11	0,11
Температура стеклования матрицы в углепластике, °С (не менее)	175 (по ТУ)	178	165
Степень отверждения, %	–	99,9	99,9

Полученные данные показывают, что конденсационная влага, оставшаяся на препреге, снижает механические свойства углепластика КМУ-4э-2м, а также влияет на температуру стеклования матрицы, уменьшая ее.

Заключения

1. На примере применяемого в серийном производстве изделий авиационной техники препрега марки ПУ-4э-2м на основе эпоксидного растворного связующего ЭНФБ-2М рассмотрено влияние конденсационной влаги, образующейся при его хранении (в том числе при нарушении условий хранения) в морозильной камере, на его реакционную способность и свойства отвержденного ПКМ на его основе.

2. Изготовлена партия связующего ЭНФБ-2М и партия препрега ПУ-4э-2м на его основе, исследованы их свойства.

3. Проведены исследования влияния условий хранения препрега ПУ-4э-2м при температуре не более -18°С:

- многократной заморозки и разморозки;
- времени хранения (в течение 1 и 3 мес);
- конденсационной влаги, образующейся на препреге, в том числе и при нарушении условий его хранения (термостатирования), указанных в ТУ,

на свойства препрега ПУ-4э-2м (реакционную способность) и физико-механические свойства получаемого на его основе углепластика КМУ-4э-2м.

4. Установлено, что в течение 11 циклов разморозки препрега образующаяся влага незначительно влияет на реакционную способность связующего в препреге ПУ-4э-2м, все показатели в норме и входят в диапазон значений по ТУ. При многократной разморозке (более 11 циклов) в препрег может попадать конденсационная влага и оказывать влияние на химические процессы отверждения в полимерной матрице, снижая время гелеобразования, что впоследствии окажет влияние на физико-механические характеристики отвержденного материала.

5. Изготовлены плиты углепластика КМУ-4э-2м из препрега, хранившегося в течение 1 и 3 мес в морозильной камере при температуре -18°C . Проведены физико-механические испытания образцов в исходном состоянии и после хранения в течение 1 и 3 мес, в том числе образцов, которые подвергали ускоренным климатическим испытаниям (кипячению) с целью оценки влияния влаги на свойства отвержденного материала.

6. Установлено, что влагопоглощение углепластика КМУ-4э-2м за сутки кипячения составило 0,74%, влага повлияла на температуру стеклования пластика, тем самым уменьшив диапазон его рабочих температур.

7. Для определения влияния влаги, образующейся на поверхности препрега при извлечении его из морозильной камеры с температурой не более -18°C , изготовлены два вида углепластика КМУ-4э-2м из термостатированного и нетермостатированного препрега, проведены термоаналитические исследования обоих видов препрега и ПКМ на их основе.

8. Полученные данные показывают, что конденсационная влага, оставшаяся на препреге, снижает механические свойства углепластика КМУ-4э-2м, а также влияет на температуру стеклования матрицы, уменьшая ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
2. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2015. 720 с.
3. Бобович Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение). М.: Форум: Инфра-М, 2014. 400 с.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. 2010. №11. С. 19–27.
5. Тимошков П.Н. Оборудование и материалы для технологии автоматизированной выкладки препрегов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №2 (41). С. 35–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-35-39.
6. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
7. Баженов С.Л. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
8. Тюнина А.В. Композитные материалы: производство, применение, тенденции рынка // Полимерные материалы. 2018. №2. С. 27–29.
9. Мишуров К.С., Павловский К.А., Имамединов Э.Ш. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-27Л // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.
10. Черфас Л.В., Гуняева А.Г., Комарова О.А., Антюфеева Н.В. Анализ срока годности наномодифицированного препрега при хранении по его реакционной способности // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №1 (37). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 24.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.
11. Каблов Е.Н. К 80-летию ВИАМ // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. №5. С. 79–82.
12. 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.
13. Кочнова З.А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-Медиа, 2006. 200 с.
14. Антюфеева Н.В., Алексагин В.М., Столянков Ю.В. Определение степени отверждения ПКМ методами термического анализа // Авиационные материалы и технологии. 2015. №3 (36). С. 79–83. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-3-79-83.
15. Алексагин В.М., Александрова Л.Б., Матвеева Н.В., Машинская Г.П. Применение термического анализа для контроля технологических свойств термореактивных препрегов конструкционных композиционных материалов // Авиационная промышленность. 1997. №5–6. С. 38–43.

УДК 539.262

Р.М. Назаркин¹**МАЛОГАБАРИТНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОМЕТРЫ
ДЛЯ ЗАДАЧ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО АНАЛИЗА (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-89-99

Данный обзор по современным приборам рентгеновской дифрактометрии, имеющимся в коммерческой продаже на территории Российской Федерации, подготовлен для научных и инженерно-технических работников, студентов и аспирантов. Обзор будет полезен для специалистов, ведущих исследования и разработки в области металлургии, материаловедения, технологии материалов, кристаллографии и физики твердого тела. Рассмотрены основные схемы и методы дифракционных экспериментов, представлены технические характеристики и внешний вид настольных рентгеновских дифрактометров.

Ключевые слова: рентгеновский структурный анализ, оборудование, рентгеновский дифрактометр, рентгеновская трубка, фазовый анализ, периоды кристаллических решеток.

R.M. Nazarkin¹**SMALL-SIZED X-RAY DIFFRACTOMETERS
FOR STRUCTURE AND PHASE ANALYSIS PURPOSES (review)**

This review on the modern devices of a x-ray diffractometry which are available on commercial sale in the territory of the Russian Federation, is prepared for research scientists and engineering personnel, students and postgraduate students. The review will be useful to the experts conducting researches and development in the field of metallurgy, materials science, technology of materials, a crystallography and solid state physics. The principal schemes and methods of diffraction experiments are considered, the technical characteristics and exterior of desktop x-ray diffractometers are presented.

Keywords: x-ray diffraction analysis, equipment, x-ray diffractometer, x-ray tube, phase analysis, crystal lattice periods.

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

Необходимость создания и внедрения новых материалов [1] для авиакосмической промышленности и технологий их производства [2] в связи с потребностью в разработке техники нового поколения [3] требует использования в том числе и дифракционных методов анализа для исследования кристаллической структуры, и фазового анализа [4, 5].

Рентгеновские дифрактометры являются основным исследовательским инструментом при проведении фазового анализа и определении периодов кристаллических решеток фаз в сплавах [6]. Рентгеновские методики, основанные на дифрактометрии, используются также при текстурном анализе материалов и определении уровня остаточных макронапряжений в поверхностном слое деталей машин [7]. Большинство выпускаемых рентгеновских дифрактометров относится к крупногабаритным стационарным приборам массой несколько сотен килограммов, занимающим установочную

площадь несколько квадратных метров [8]. Однако в последние десятилетия начали производиться и малогабаритные дифрактометры в настольном и переносном исполнении, что позволяет устанавливать приборы в необорудованных помещениях, использовать их в полевых условиях, перемещать при необходимости с места на место [9]. Несмотря на то что малогабаритные рентгеновские дифрактометры не могут полностью заменить стационарные приборы, их использование для рутинных задач заводского контроля и в учебных целях является целесообразным. В данной работе рассмотрены рентгеновские дифрактометры в настольном исполнении, аттестованные Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии и внесенные в Госреестр СИ (Государственный реестр средств измерений).

Материалы и методы

Основным методом [6, 10] получения данных о структуре веществ и материалов при проведении рентгеноструктурного анализа является съемка рентгенограмм с записью дифракционных пиков в геометрии Брэгга–Брентано ($2\theta/\omega$, где 2θ – угол поворота счетчика; ω – ось поворота образца) с последующим определением межплоскостных расстояний из уравнения Вульфа–Брэгга:

$$2d_{HKL} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda, \quad (1)$$

откуда

$$d_{HKL} = \frac{\lambda}{\sin\theta}, \quad (2)$$

где d – межплоскостное расстояние, нм; θ – угол рентгеновской дифракции соответствующего пика исследуемой фазы или вещества; n – порядок отражения дифракционного пика; λ – длина волны характеристического излучения рентгеновской трубки, нм; H, K, L – индексы интерференции.

Рентгенооптическая схема съемки образцов в геометрии Брэгга–Брентано приведена на рис. 1.

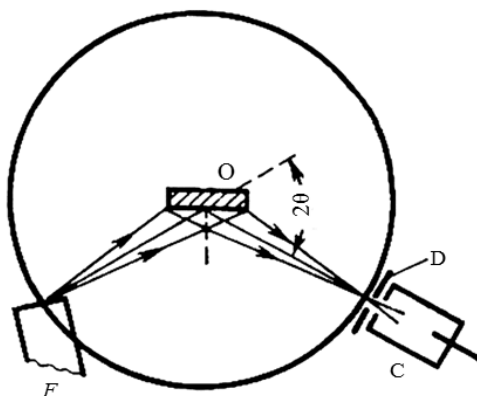


Рис. 1. Схема фокусировки при съемке в геометрии Брэгга–Брентано [10]:

F – фокус рентгеновской трубки; O – плоский образец; D – щель счетчика; C – счетчик; 2θ – угол отражения

В рентгеновских дифрактометрах в настольном исполнении широкое применение нашла рентгенооптическая схема съемки образцов по Дебаю–Шерреру (рис. 2), практически полностью вышедшая из применения в стационарных рентгеновских дифрактометрах. По сравнению с геометрией Брэгга–Брентано, схема съемки по Дебаю–Шерреру отличается еще большей простотой и до массового внедрения автоматизированной рентгеновской дифрактометрии использовалась в структурном анализе поликристаллов, где в качестве детектора применялась фотопленка. В настоящее время для записи рентгенограмм фотопленка заменяется изогнутыми координатными детекторами [9].

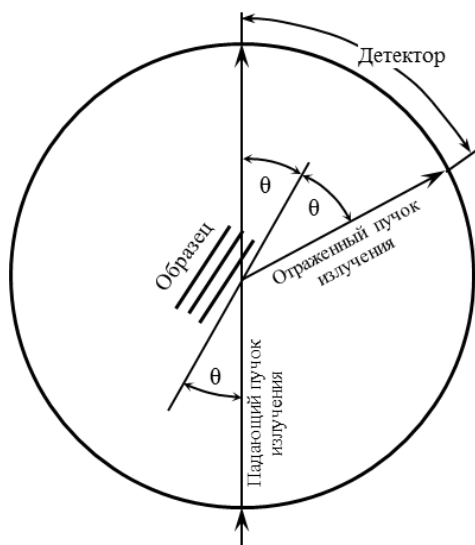


Рис. 2. Схема фокусировки при съемке по Дебаю–Шерреру [11]: образец и рентгеновская трубка неподвижны; изогнутый координатный детектор (ИКД) либо неподвижен, либо может перемещаться по окружности гониометра

Найденные значения межплоскостного расстояния d_{HKL} (для пиков с максимальным углом дифракции 2θ) затем используются для расчета периодов кристаллической решетки вещества или фазы – например, для веществ и фаз с кубической кристаллической решеткой используется уравнение

$$a = d_{HKL} \cdot \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \quad (3)$$

При съемке рентгенограмм в максимальном диапазоне сканирования по углам 2θ , по межплоскостным расстояниям пиков d_{HKL} и их интенсивности также можно: идентифицировать химические вещества и фазы, проводя качественный рентгеновский фазовый анализ при помощи банков данных спектров химических веществ и фаз; определить предельную растворимость легирующего элемента в твердом растворе сплава; определить периоды кристаллической решетки мартенсита и содержание углерода. По соотношению интенсивностей дифракционных пиков идентифицированных фаз и химических веществ, после выполнения качественного рентгеновского фазового анализа, может проводиться полуколичественный и количественный фазовый анализ.

При съемке рентгенограмм – как в геометрии Брэгга–Брентано, так и в геометрии Дебая–Шеррера – для облегчения работы исследователей и с целью устранения систематических ошибок при проведении фазового анализа применяются бета-фильтры и кристаллы-монокроматоры, позволяющие устранить «лишние» K_β -линии и снизить интенсивность фонового излучения. Бета-фильтры и кристаллы-монокроматоры могут устанавливаться как на первичном, так и на отраженном пучке [12].

Кроме того, используя рентгенограммы, снятые в геометрии Брэгга–Брентано, можно решать задачи по определению уровня микронапряжений (напряжений II рода) в кристаллитах и размеров областей когерентного рассеяния (частиц дисперсной фазы в сплавах) по физическому уширению рентгеновских дифракционных пиков [6, 12].

Для рентгеноструктурного анализа монокристаллов, исследования кристаллографической текстуры с построением прямых полюсных фигур, анализа остаточных микронапряжений в поверхностном слое требуются специализированные гониометрические приставки либо дифрактометры, обеспечивающие не только независимое

перемещение счетчика и образца по осям 2θ и ω соответственно, но и поворот вокруг собственной оси образца φ , а также наклон в плоскости, перпендикулярной падающему первичному пучку излучения рентгеновской трубки по оси χ [13, 14]. Принципиальная схема четырехкружного рентгеновского гониометра, основанного на геометрии съемки по Брэггу–Брентано и одного из наиболее распространенных среди предназначенных для анализа монокристаллов, остаточных макронапряжений и текстуры исследуемых образцов, показана на рис. 3.

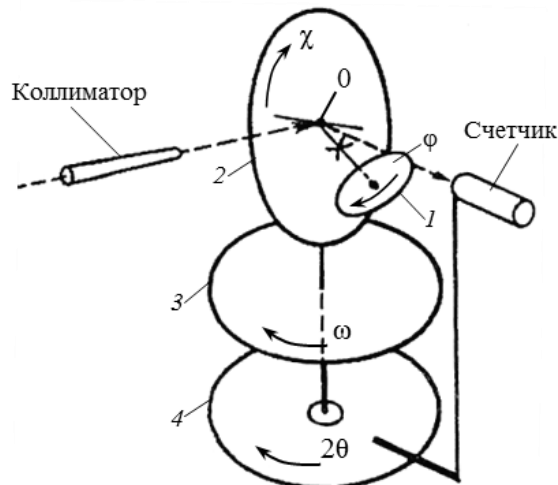


Рис. 3. Принципиальная схема четырехкружного гониометра для анализа монокристаллов и текстуры монокристаллических образцов [14]:

1 – ось поворота вокруг собственной оси φ ; 2 – ось наклона образца χ ; 3 – ось вращения гониометра ω ; 4 – ось поворота счетчика углов 2θ

Однако, в отличие от стационарных дифрактометров, большинство из которых универсальны и могут быть использованы практически для всех задач рентгеноструктурного анализа, для настольных дифрактометров характерна узкая специализация выпускаемых приборов. Данное обстоятельство вызвано необходимостью обеспечения максимальной миниатюризации прибора при сохранении требуемого уровня точности результатов. Узкоспециализированные дифрактометры предназначены главным образом для задач заводского контроля, где главную роль играет экспрессность проводимого анализа с сохранением воспроизводимости и точности результатов. Наиболее распространенные задачи рентгеновского анализа, для которых разработаны специализированные дифрактометры в настольном исполнении, – контроль ориентировки среза монокристаллов и определение остаточных макронапряжений в поверхностном слое.

В табл. 1 приведены технические характеристики настольных рентгеновских дифрактометров общего назначения, предназначенных для съемки рентгенограмм по Брэггу–Брентано или Дебаю–Шерреру, используемых в основном для решения задач фазового анализа и определения периодов кристаллических решеток фаз и индивидуальных веществ.

На рис. 4 представлен внешний вид настольных рентгеновских дифрактометров, характеристики которых даны в табл. 1.

В табл. 2 представлены технические характеристики настольных специализированных рентгеновских дифрактометров, предназначенных для определения величины остаточных напряжений в поверхностном слое опытных образцов и деталей машин

и отклонения кристаллографической ориентации (КГО) монокристаллов от заданной оси роста на срезах монокристаллических образцов.

Таблица 1

**Технические характеристики настольных рентгеновских дифрактометров
для фазового анализа**

Рентгеновский дифрактометр	Номер в реестре ГСИ	Мощ- ность, В·А	Радиус гониометра, мм	Диапазон сканирования угла 2 θ	Абсолютная погрешность измерений	Габариты Д×Ш×В, мм	Масса, кг
				градус			
ДР-01 «Радиян»	39121–08	1000	120	-60÷+160	±0,1	495×395×505	41
ДР-02 «Радиян»						485×495×535	57
ДР-03 «Радиян»			200				
ДРН-01 «Фарад»	26598–04	200	–	-8÷+140	±0,08	520×417×180	20
ДРН-02 «Фарад»			–	-20÷+140			
D2 Phaser	43676–10	600	140	-3÷+145	±0,02	610×600×700	95
MiniFlex600	62118–15	1000	150	-3÷+145	±0,02	560×700×460	80
ДНР-401 «Дифрей»	35586–07	250	114	-100÷+154	±0,08	560×280×540	30
ДНР-402 «Дифрей»				+20÷+75			
ДНР-403 «Дифрей»				-100÷+154			
ARL Equinox 100	70030–17	3500	180	0÷+110	±0,15	520×750×530	65
ARL Equinox 1000		7000				715×750×996	90

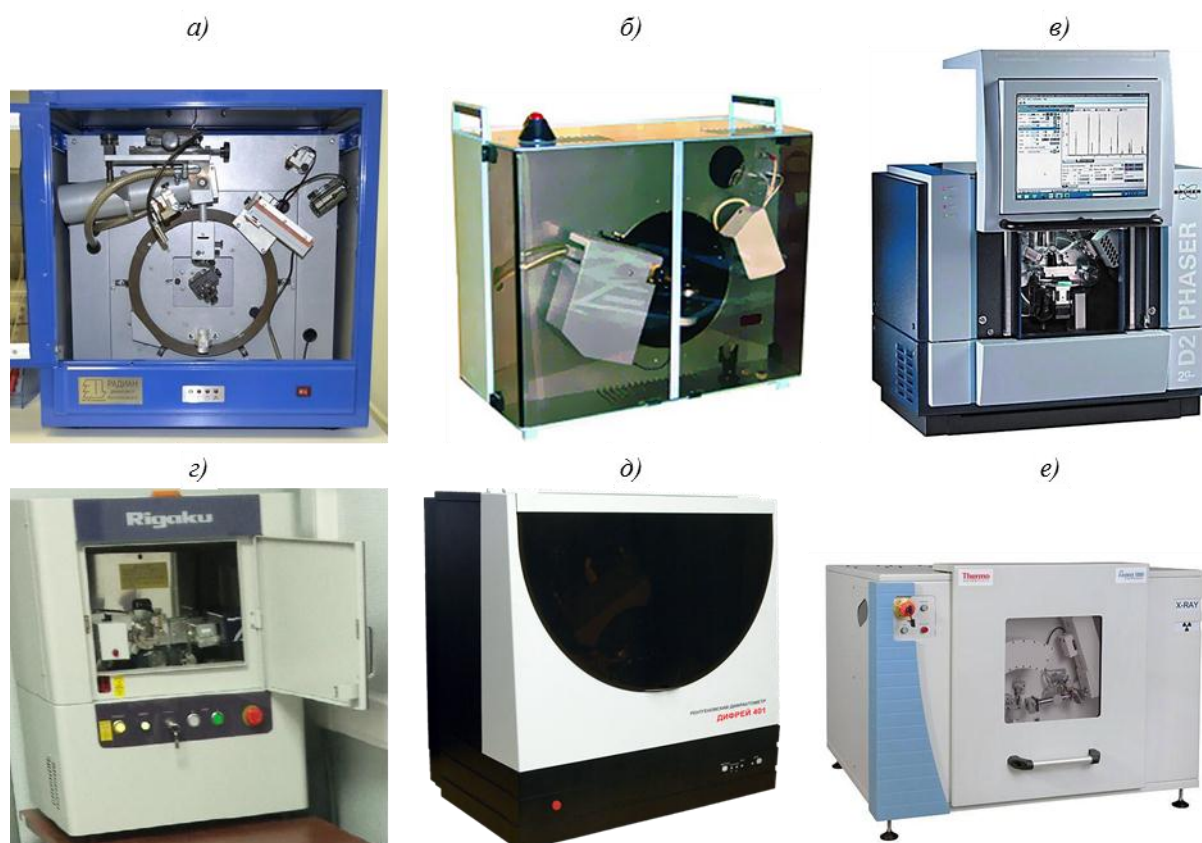


Рис. 4. Внешний вид настольных рентгеновских дифрактометров для задач фазового анализа:

а – ДР-01 «Радиян»; *б* – ДРН «Фарад»; *в* – D2 Phaser; *г* – MiniFlex600; *д* – ДНР-401 «Дифрей»; *е* – ARL Equinox 1000

**Технические характеристики настольных рентгеновских дифрактометров
специализированного назначения**

Рентгеновский дифрактометр	Номер в реестре ГСИ	Назначение	Мощ- ность, В·А	Диапазон сканирования 2θ	Абсолютная погрешность измерений	Габариты Д×Ш×В, мм	Масса, кг
				градус			
«Уран»	68219–17	Анализ макронапря- жений	100	+104÷+160	±0,1	760×560×545	25
ДРП	60386–15		250	+100÷+164	±0,3	400×300×400	16
Xstress 3000 G2/G3	53988–13		600	+125÷+162	±0,25	492×574×555	41
Дифрактометр- компаратор КОР	25040–03	Определение ориентации среза моно- кристаллов	150	+20÷+130	±0,0045	700×600×400	30
D2 CRYSO	38721–08		150	+59÷+134	±0,02	560×540×500	60

На рис. 5 и 6 изображены схемы проведения анализа остаточных макронапряжений в поверхностном слое поликристаллических образцов рентгеновским методом – так называемым методом $\sin^2\psi$. Сущность метода состоит в определении величины смещения дифракционных пиков (HKL) по углу 2θ при изменении угла наклона образца ψ от 0 до $\psi_{\max}$ с дальнейшим построением графической зависимости угла дифракции θ от величины $\sin^2\psi$. По углу наклона получившейся линии определяют величину остаточных напряжений σ согласно формуле

$$\sigma = \frac{-E}{2(1+\mu)} \cdot \cot \alpha, \quad (4)$$

где E – модуль упругости для исследуемого материала; μ – коэффициент Пуассона; $\cot \alpha$ – котангенс угла наклона построенной по результатам рентгеновского структурного анализа линейной зависимости положения дифракционных пиков от величины $\sin^2\psi$ [12, 15].

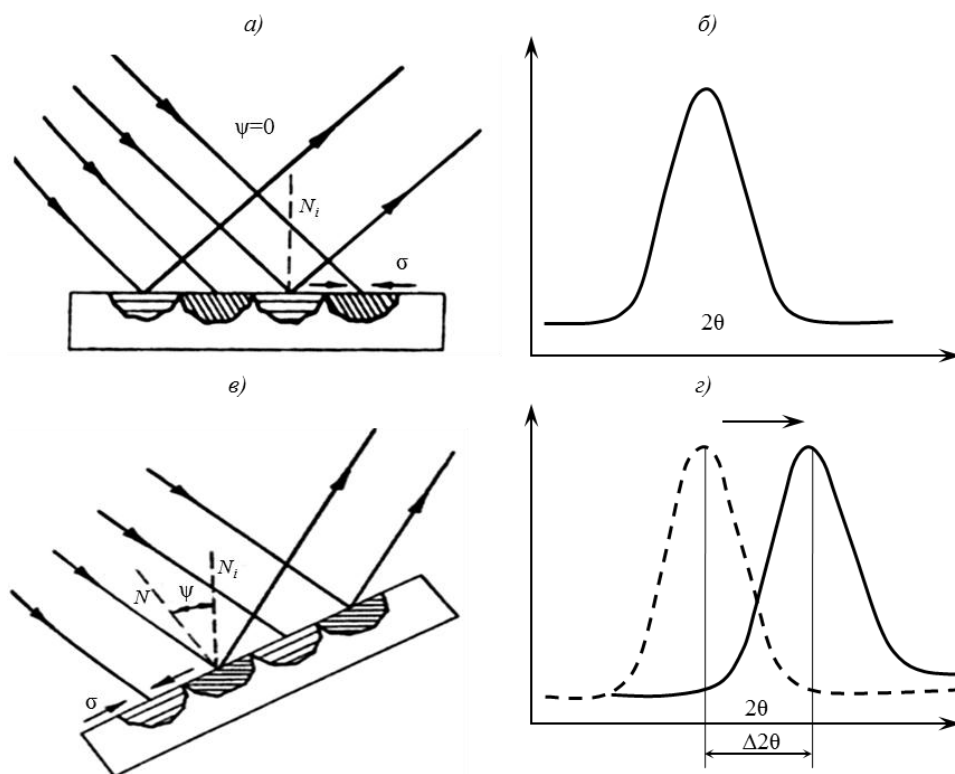


Рис. 5. Схема рентгеновской съемки (а, в) и рентгенограммы (б, г) при определении остаточных макронапряжений методом $\sin^2\psi$ при угле наклона ψ , равном 0 (а, б) и ψ_i градусов (в, г) [16]

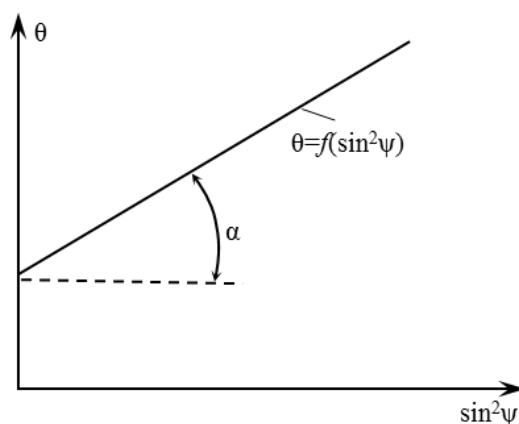


Рис. 6. Расчетная схема [16] для определения величин остаточных напряжений в поверхностном слое поликристаллических образцов по углу наклона α функции $\theta=f(\sin^2\psi)$

На рис. 7 показан внешний вид специализированных настольных рентгеновских дифрактометров для определения остаточных напряжений.

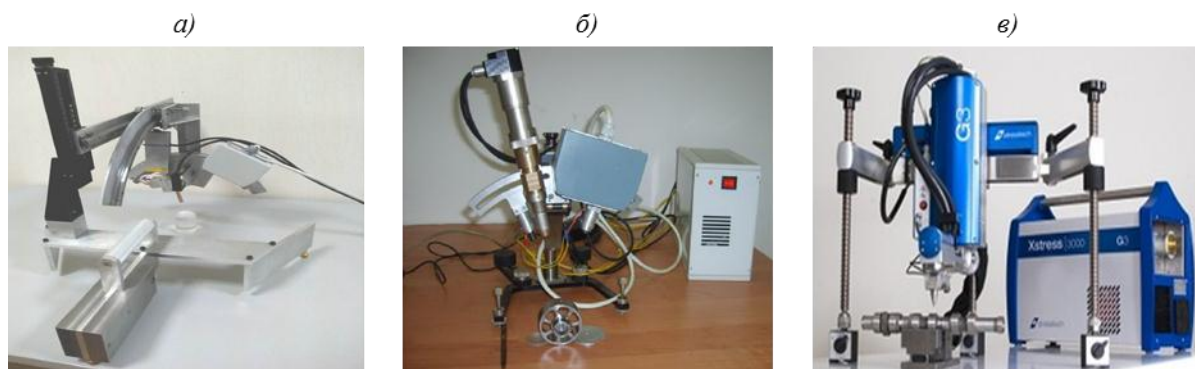


Рис. 7. Внешний вид рентгеновских дифрактометров в настольном исполнении для анализа остаточных напряжений в поверхностном слое материалов: «Уран» (а), ДРП (б) и Xstress 3000 G3 (в)

На рис. 8 представлена принципиальная схема рентгеновского дифрактометра для ориентирования среза монокристаллов.

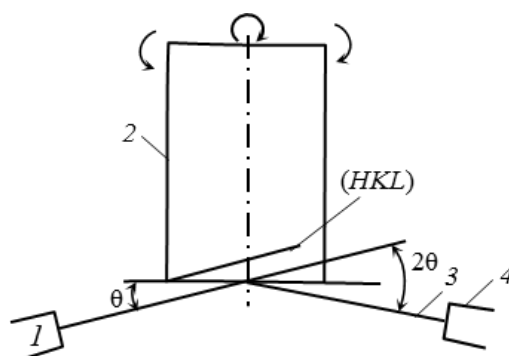


Рис. 8. Схема дифрактометра для определения отклонения кристаллографической ориентации монокристаллов от заданной оси роста [17]:

1 – источник излучения (рентгеновская трубка); 2 – монокристалл; 3 – отраженный пучок излучения; 4 – счетчик

Определение отклонения оси роста монокристаллического образца от заданной оси производится путем анализа рентгенограммы, получаемой при вращении источника рентгеновского излучения вокруг брэгговской оси, лежащей в плоскости поверхности среза исследуемого монокристалла.

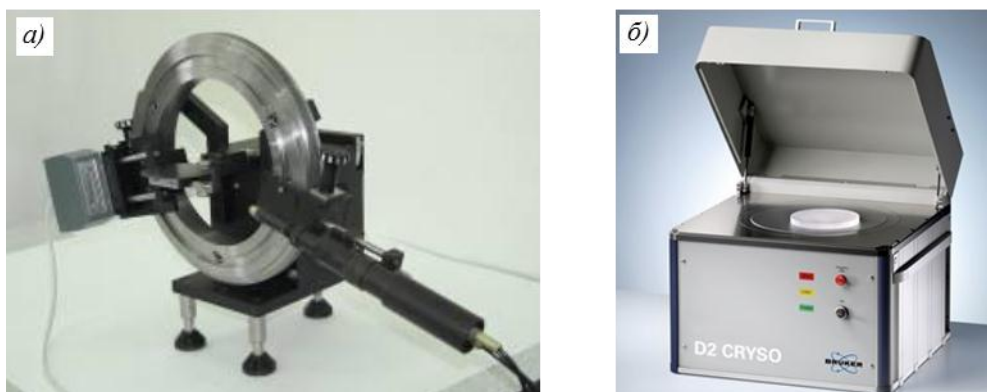


Рис. 9. Внешний вид настольных рентгеновских дифрактометров для анализа ориентации монокристаллов:

а – компаратор КОР; *б* – D2 CRYSO

На рис. 9 показан внешний вид специализированных настольных рентгеновских дифрактометров для анализа ориентации монокристаллов.

Результаты и обсуждение

Несмотря на тот факт, что по своим техническим характеристикам настольные рентгеновские дифрактометры не могут полностью заменить стационарные, в ряде случаев их применение целесообразно и оправдано. Так, по научно-техническим литературным данным, рентгеновские дифрактометры «Радиян» (ЗАО «НТЦ Экспертцентр») успешно применялись для оценки уровня внутренних напряжений по уширению дифракционного пика фазы [18] и качественного рентгеновского фазового анализа [19]. Рентгеновский дифрактометр «Фарад» (ЗАО «НТЦ Экспертцентр») рекомендован для использования в заводских лабораториях [20] для задач фазового анализа и определения толщины покрытий [21, 22]. Дифрактометр D2 Phaser (фирма Bruker AXS GmbH, ФРГ) используется для задач фазового анализа различных веществ и материалов [22, 23]. На рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku Corp., Япония) исследователями продемонстрирована возможность проведения фазового анализа и определения периода кристаллической решетки для монокристалла кремния при съемке в геометрии Брэгга–Брентано для порошковых образцов [24], а также определен размер областей когерентного рассеяния и проведен фазовый анализ интерметаллидов [25]. Рентгеновские дифрактометры «Дифрей» (ОАО «Научные приборы»), укомплектованные текстурной приставкой ТПП-1, могут использоваться для анализа текстуры на массивных образцах и в покрытиях [26] помимо проведения качественного и количественного [27] фазового анализа. В работе [28] сообщается, что рентгеновский дифрактометр ARL Equinox 100 (фирма Thermo Fisher Scientific INEL SAS, Франция) использовался для уточнения параметров кристаллической структуры вещества методом Ритвельдда.

Специализированные настольные дифрактометры для определения остаточных напряжений благодаря возможности работы в полевых условиях, в том числе с крупногабаритными деталями, нашли широкое применение в промышленности. Так, рентгеновский дифрактометр «Уран» (ООО «Энергоприбор») используется для неразрушающего контроля на транспорте [29]. Применение рентгеновского дифрактометра ДРП

(ЗАО «НПЦ Промтехдиагностика») для анализа остаточных макронапряжений в поверхностном слое описано в работе [30]. Определение остаточного аустенита и величины макронапряжений в углеродистых сталях с помощью рентгеновского дифрактометра Xstress 3000 (фирма Stresstech OY, Финляндия) описано в работе [31].

Применение дифрактометра-компаратора KOP (ООО «Институт рентгеновской оптики») с поликапиллярной оптикой (линзы Кумахова) для анализа ориентации срезов монокристаллов описано в работе [32], дифрактометра D2 CRYSO (фирмы Bruker Nano AXS GmbH, ФРГ) – в работе [33].

Как следует из вышеизложенного, при наличии сменных приставок с возможностью перемещения по четырем осям (2θ , ω , ϕ и χ) настольный дифрактометр становится универсальным прибором, позволяющим решать задачи не только фазового анализа и определения величины периодов кристаллических решеток фаз, но и проводить анализ монокристаллов и кристаллографических текстур, определять остаточные макронапряжения в поверхностном слое.

Узкоспециализированные дифрактометры в настольном исполнении, предназначенные для нужд промышленности, отличаются экспрессностью проводимых измерений, способны работать в «конвейерном» режиме, а компактность дифрактометров для определения остаточных напряжений становится их главным преимуществом, позволяя проводить анализ на поверхности готовых металлоизделий, в том числе крупногабаритных – таких как шестерни и валы машин и механизмов, лопасти компрессоров и турбин двигателей и энергетических установок с поликристаллической структурой, лопасти винтов летательных аппаратов, железнодорожные рельсы, металлические трубы и трубопроводы различного назначения, что невозможно без разрушения готовых деталей и узлов при использовании стационарных рентгеновских дифрактометров.

Заключения

Таким образом, в научно-технических литературных источниках показано, что настольные дифрактометры позволяют решать широкий круг задач при рентгеновском структурном анализе.

Использование настольных дифрактометров оправдано для целей заводского контроля, позволяя размещать рентгеновскую лабораторию непосредственно в цехах, а при наличии автономного энергоснабжения – и в полевых условиях. Это обстоятельство для исследователей компенсирует меньшую точность настольных приборов по сравнению со стационарными. Следует отметить, что для учебных целей использование настольных рентгеновских дифрактометров также будет целесообразным за счет небольших габаритов приборов, малой мощности (не более 100 Вт) их рентгеновских трубок, радиационной защищенности, возможности размещения в помещениях без водопровода, наглядности в использовании и простоты устройства.

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., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
3. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.

4. Шишкарёва Л.М., Кузьмина Н.А. Обзор методик определения качества структуры монокристаллических отливок жаропрочных сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №1. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-6-6.
5. Моисеева Н.С., Назаркин Р.М. Межфазные напряжения в монокристаллических литейных никелевых жаропрочных сплавах // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №11. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-1-1.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов. 4-е изд. доп. и перераб. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
7. Русаков А.А. Рентгенография металлов: учеб. для вузов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
8. Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Скрытый В.И., Соколов Н.А., Яльцев В.Н. Рентгеновская дифрактометрия: учеб. пособие. М.: МИФИ, 2007. 60 с.
9. Абызов А.М. Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ на минидифрактометре «Дифрей»: учеб. пособие. СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2008. 95 с.
10. Трушин В.Н., Андреев П.В., Фадеев М.А. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов: электронное учеб.-методич. пособие. Н. Новгород: ННГУ, 2012. 89 с.
11. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. Пер. с фр. М.: Наука, 1961. 604 с.
12. Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А., Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
13. Шамрай В.Ф., Лифшиц В.А., Серебряный В.Н. и др. Опыт использования дифрактометра ДРОН-7 с приставкой ПГТМ для исследования текстур // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. №1. С. 32–35.
14. Суворов Э.В. Дифракционный структурный анализ: уч. пособие для академического бакалавриата. М.: Юрайт, 2019. 272 с.
15. Подзей А.В., Сумма А.Н., Евстигнеев М.И. Технологические остаточные напряжения. М.: Машиностроение, 1973. 216 с.
16. Расчеты и испытания на прочность. Экспериментальные методы определения напряженно-деформированного состояния элементов машин и конструкций. Определение макронапряжений рентгеновским методом: МР 103–83. М.: ВНИИНМАШ, 1983. 63 с.
17. Корень Г.Д. Технологический контроль в электронном производстве: учеб. пособие. М.: МИЭМ, 1988. 74 с.
18. Мурзин С.П., Трегуб В.И. Оценка уровня внутренних напряжений в приповерхностном слое нанопористых металлических материалов // Известия Самарского научного центра РАН. 2011. Т. 13. №4. С. 91–95.
19. Головина Е.И., Иванова И.А., Ивков С.А. Оценка рентгенофазового анализа пыли от дробеструйных установок литейного производства // Наукоедение: Интернет-журнал. 2017. Т. 9. №2. С. 62. URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/42TVN217.pdf> (дата обращения: 29.07.2019).
20. Париков И.В., Сиротинкин В.П., Сидохин А.Ф., Сидохин Е.Ф. Рентгеновский дифрактометр с координатным детектором // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. №7. С. 32–36.
21. Сидохин Ф.А., Сидохин А.Ф., Сидохин Е.Ф. Рентгенографический контроль металлокорда на дифрактометре с координатным детектором // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. №8. С. 45–46.
22. Куликов Н.А., Попова Н.А., Лукин Е.С. Синтез наноструктурированных порошков состава иттрий–алюминиевый гранат–лиганд в технологии получения лазерной керамики // Actualscience. 2016. Т. 2. №12. С. 135–136.
23. Орлова Л.А., Солнцев С.Ст., Чайникова А.С., Попович Н.В., Денисова В.С. Алюмосиликатные композиты с неоксидными наполнителями // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №1. Ст. 03. URL: <http://materialsnews.ru> (дата обращения: 29.07.2019).

24. Jesche A., Fix M., Kreyssig A. et al. X-Ray diffraction on large single crystals using a powder diffractometer // *Philosophical magazine*. 2016. Vol. 96. Issue 20. P. 2115–2124.
25. Казанцева Л.А., Курзина И.А., Косова Н.И. и др. Синтез гидридов титана и получение сплавов на их основе // *Вестник Томского государственного университета. Сер.: Химия*. 2015. №2. С. 69–75.
26. Пьянкова Л.А., Елохин В.А., Архипов С.Н. и др. Контроль функциональных слоев ВТСП-2 с помощью текстурной приставки рентгеновского дифрактометра «Дифрей-401» // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. Т. 82. №10. С. 44–46.
27. Штукенберг А.Г., Максимова Л.Н., Архипов С.Н., Пьянкова Л.А. Количественный рентгенофазовый анализ электролитов методами калибровок и Ритвельда // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2017. Т. 83. №4. С. 37–43.
28. Cherednichenko K.A., Solozhenko V.L. Structure and equation of state of tetragonal boron subnitride B50N2 // *Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 122. P. 155901. DOI: 10.1063/1.4996854.
29. Рентгеновский дифрактометр: пат. 2664774 Рос. Федерация; заявл. 21.11.17; опубл. 22.08.18.
30. Котелкин А.В., Звонков А.Д., Лютцау А.В. и др. Влияние наноразмерной упрочняющей фазы на особенности поведения алюминиевого сплава 1953Т1 при циклической нагрузке // *Известия высших учебных заведений. Сер.: Цветная металлургия*. 2011. №4. С. 44–49.
31. Hosseini S.B., Karlsson B., Vuoristo T., Dalaei K. Determination of Stresses and Retained Austenite in Carbon Steels by X-rays – A Round Robin Study // *Experimental Mechanics*. 2011. DOI: 10.1007/s11340-010-9338-2.
32. Кумахов А.М., Тешев Р.Ш., Кумахов А.А. Использование протяженной области фокуса поликапиллярной линзы в основных схемах дифрактометрии // *Современные наукоемкие технологии*. 2016. №4–1. С. 20–24.
33. Montag B.W., Reichenberger M.A., Sunded M. Bulk Crystal Growth and High – Resolution X-ray Diffraction Results of LiZnAs Semiconductor Material // *Journal of Electronic Materials*. 2017. Vol. 46. No. 8. P. 4875–4882. DOI: 10.1007/s11664-017-5471-3.

УДК 620.1:678.8

А.Б. Лаптев¹, А.В. Голубев², Д.М. Киреев², Е.В. Николаев¹

К ВОПРОСУ БИОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107

Одним из основных компонентов пластиковых отходов является полимер полиэтилентерефталат (ПЭТФ), который вызывает множество разнообразных экологических проблем, связанных с его накоплением, сорбцией и концентрированием органических загрязнителей, вызывающих опасные последствия для морской флоры и фауны, распространяющих потенциально инвазивные виды микроорганизмов. Исследование биоценозов, образующихся на поверхности ПЭТФ в различных регионах, производствах, водоемах и других локальных объектах, отличающихся условиями окружающей среды, позволит в значительной мере прогнозировать и предотвращать преждевременное разрушение объектов инфраструктуры под действием биологической деградации и деградации материалов.

Ключевые слова: биодеструкция, водные среды, полиэтилентерефталат, полистирол, бактерия *Ideonella sakaiensis* 201-F6.

A.B. Laptev¹, A.V. Golubev², D.M. Kireev², E.V. Nikolaev¹

TO THE QUESTION OF BIODEGRADATION OF POLYMERIC MATERIALS IN NATURAL ENVIRONMENTS (review)

One of the main components of plastic waste is the polymer polyethylene terephthalate (PET), which causes a variety of environmental problems associated with its accumulation, sorption and concentration of organic pollutants, causing dangerous consequences for marine life, spreading potentially invasive species of microorganisms. The study of biocenoses formed on the surface of PET in various regions, industries, water bodies and other local objects, different environmental conditions, will significantly predict and prevent premature destruction of infrastructure under the influence of biological degradation and destruction of materials.

Keywords: biodegradation, aquatic environment, polyethylene terephthalate, polystyrene, bacterium *Ideonella sakaiensis* 201-F6.

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ) (Federal state budgetary educational institution of higher education «Ufa state oil technical University»). E-mail: info@rusoil.net

Исследование деструкции полимеров на территории РФ

Увеличение в последние годы в России штрафов и снижение порога допустимых сбросов химических соединений в открытые водоемы и атмосферу привели к более благоприятному развитию микро- и макрофлоры, а растущая химизация сельского хозяйства и развитие бытовой химии при повышении летних температур – к изменению видового состава организмов на новые, более агрессивные виды по отношению к химическим продуктам и материалам [1].

Наибольшее количество сточных вод очищается с использованием биологических методов на предприятиях химической и нефтехимической промышленности. На этих предприятиях на биологическую очистку стоков (БОС) подается агрессивная по отношению к бактериям, химически загрязненная вода, содержащая, например, диоксины, фенол, аммонийные соли, основания и т. п. В процессе естественного отбора микрофлора БОС постепенно адаптируется и начинает переваривать эти ядовитые для обычных организмов вещества. По мере роста объема илового осадка БОС и его утилизации данные активные штаммы микрофлоры попадают в окружающую среду и представляют собой наибольшую опасность для технических изделий с точки зрения биодеструкции лакокрасочных покрытий, пластиков и биокоррозии металлических материалов [2, 3].

При использовании «экологически чистого» способа биологической очистки сточных вод подвергается селекции большое количество штаммов, использующих в качестве источника углеводов сополимеры этилена и пропилена на очистных сооружениях этиленовых производств и тяжелые углеводороды (основы герметиков, смазочных масел и пр.) на предприятиях нефтепереработки. В сточных водах фармакологических и химических предприятий эволюционируют бактерии, которые индифферентны к антибиотикам и ядам.

Научно-техническая революция и прогресс в области создания новой техники способствуют разработке новых материалов не на основе металлов, а на основе композитов из органических смол [4]. Однако использование полимерных изделий с биоразлагаемыми добавками и БОС приводят к селекции бактерий [5], специализирующихся на биодеградации полимеров. В результате жизненный цикл полимерных и композиционных материалов без дополнительных средств защиты с каждым годом снижается [6].

Аналогичная картина наблюдается и в случае использования металлов. Так, скорость коррозии углеродистой стали в слабоминерализованной воде должна составлять 0,05–0,10 мм/год, но в присутствии бактерий она достигает 0,90–1,10 мм/год [7]. Наличие бактерий приводит к проявлению наиболее опасного вида коррозионного разрушения металла – локальной коррозии.

Постепенное улучшение экологической обстановки и увеличение средней температуры воздуха дают шанс большинству организмов увеличить свою популяцию. От того, какие организмы выиграют в конкурентной борьбе и размножатся в большем и даже подавляющем количестве, зависит, в какой степени биологический фактор приведет к деградации и деструкции сложных технических систем, созданных человеком. Без учета микробиологических факторов в настоящее время нельзя с уверенностью прогнозировать сроки безопасной эксплуатации зданий и сооружений, городской и промышленной инфраструктуры, а также отдельных технических изделий.

В присутствии бентоса речь идет о сохранности крупных производственных объектов и сложных технических систем уже в масштабах страны, для чего требуется обеспечение нормами промышленной безопасности, учитывающими микробиологическое заражение.

Анализ нормативной документации показал, что основная часть российских национальных стандартов была создана в 1950–1980-х гг. Основные ГОСТы «Единой системы защиты от коррозии, старения и биоповреждения» не пересматривались уже более 20 лет. В то же время часть существующих нормативов невозможно осуществить по экономическим и политическим соображениям – как, например, ГОСТ 15150–69, который регламентирует определение климатического исполнения изделий на климатических площадках в определенных ГОСТ регионах. Но в настоящее время данные площадки отсутствуют, а некоторые регионы превратились в отдельные, зачастую закрытые для России государства [6].

Другая часть стандартов не учитывает изменения климатических факторов и экологической ситуации в стране – как, например, ГОСТ 9.039–81, который регламентирует определение коррозионной активности атмосферы методами индикации хлоридов и диоксида серы в воздухе. Однако на современном этапе развития промышленности и общества, при действии жестких экологических норм и серьезного снижения выбросов топочных и кислых газов в атмосферу, снижения концентрации вредных веществ в сточных водах, ужесточения норм по распространению загрязнений от захоронений отходов в земле на первый план выходит биокоррозия как основной фактор деградации материалов. Параллельно этому процессу идет процесс биodeградации неметаллических материалов. Данные процессы в упомянутом ГОСТ не регламентируются.

В этих условиях большое количество ученых занимается исследованием биологической деструкции материалов с применением вновь открытых штаммов [8–24]. Авторами приведенных статей дискутируются вопросы создания и модификации ферментативного механизма открытых штаммов бактерий. Однако никто не задумывается о последствиях повсеместного распространения подобного вида биодеструкторов, способных в течение короткого промежутка времени привести в негодность не только изделия из пластика в виде бueв, перегородок, корпусов судов, но и привести к разрушению лакокрасочных покрытий, защищающих металлические конструкции.

Исследования биодеструкции полиэфирных материалов

Большое количество публикаций посвящено проблеме ремедиации отходов пластиковых изделий на основе полиэфиров – ПЭТФ, и других полимерных материалов. Накопление отходов пластических масс, особенно в Мировом океане, вызывает все большую экологическую озабоченность [25, 26]. Одним из основных компонентов пластиковых отходов является полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – полимер, широко используемый для многих областей применения, включая текстильную и пищевую упаковки. Этот полимер обладает высокой устойчивостью к экологической биodeградации и таким образом вызывает множество разнообразных экологических проблем, связанных в том числе с его накоплением, сорбцией и концентрированием органических загрязнителей, что приводит к опасным последствиям для морской флоры и фауны и распространению потенциально инвазивных видов микроорганизмов в новых условиях окружающей среды.

В настоящее время широко используются только три метода удаления отходов пластмасс: захоронение, сжигание и рециркуляция (переработка). Каждая технология имеет свои преимущества и недостатки. Свалки и сжигание отходов приводят к выбросу опасных вторичных загрязнителей в окружающую среду, а полигоны для мусора имеют дополнительный недостаток – необходимость отведения больших участков земельного пространства. Рециркуляция полимеров решает экологические проблемы свалок и сжигания отходов, однако этот процесс является малоэффективным, а ограничивающим фактором является стоимость сбора и переработки отходов, а также снижение качества получаемого вторичного полимера.

Биodeградация является привлекательным вариантом для экологически чистого и эффективного удаления отходов пластмасс. В настоящее время еще не разработаны технологии, позволяющие реально утилизировать ПЭТФ путем биodeградации в коммерческих масштабах; однако в области биodeградации проводится большое количество исследований, и, учитывая огромный метаболический потенциал микроорганизмов, ожидается, что разработка рентабельных и жизнеспособных процессов биodeградации – это просто вопрос времени.

Многими исследователями [27] рассматриваются перспективы биокаталитической переработки пластмассовых отходов. Обнаружено, что несколько окислительно-

восстановительных ферментов бактерий способствуют деструкции полиэтилена (ПЭ). Прежде чем можно будет предусмотреть применение ферментов для рециркуляции отходов ПЭ, необходимо будет определить подходящие ферменты и лучше понять механизм деградации. Вместо этого целноклеточный катализ с использованием специализированных микроорганизмов или даже микробных сообществ уже в настоящее время может обеспечить альтернативную стратегию биотехнологической переработки ПЭ.

Синтетические полиэфиры, такие как ПЭТФ, а также полистирол и полиуретан, оказались восприимчивы к ферментационной деградации с помощью гидролаз, выделяемых ферментами микроорганизмов. Ряд грибковых и бактериальных энзимов способны к усвоению пленок и волокон ПЭТФ. Стратегия направленной эволюции может привести к культивированию мутации в гидролазах полистирола [28]. Для улучшенных биокатализаторов в настоящее время используются высокопроизводительные методы скрининга, специально разработанные для мониторинга активности полиэфиргидролазы, которые позволяют быстро идентифицировать их ферменты. Поэтому деятельность исследователей нацелена на открытие новых гидролаз полистирола, а создание высокоактивных вариантов остается ключевой проблемой для развития жизнеспособного процесса биокаталитической переработки потребительских отходов ПЭТФ.

Согласно работе [29], ПЭТФ – синтетический полиэфирный материал, изготовленный из мономеров диэтилтерефталата (ДЕТ), широко используется в пластмассовых изделиях для повседневной жизни и вызывает серьезное загрязнение глобальной окружающей среды. Микробный метаболизм является основным путем деградации, ответственным за деградацию ДЕТ в естественной почве; однако механизм деградации микробного ДЕТ остается неясным. Вновь выделенный штамм WL-3, идентифицированный как принадлежащий к роду *Delftia*, оказался способным деградировать 5 г 94%-ного ДЕТ и использовать его в качестве единственного источника углерода для роста в течение 7 дней. Кроме того, штамм WL-3 способен к стабильной деградации ДЕТ в широком диапазоне значений pH (6,0–9,0) и температуры (20–42°C) соответственно. Кроме того, на основе выявленных промежуточных продуктов деградации предложен биохимический путь деградации ДЕТ штаммом WL-3. Мономер ДЕТ сначала превращается в терефталевую кислоту при гидролизе двух эфирных связей, которые впоследствии преобразуются в протокатеховую кислоту. Наблюдения с использованием сканирующего микроскопа выявили трещины на поверхности ПЭТФ-пленки после двухмесячного заражения штаммом WL-3, что свидетельствует о потенциале штамма для биоремедиации загрязненных ПЭТФ сред.

Ферментативный механизм разрушения ПЭТФ

Авторами работы [30] путем скрининга природных микробных сообществ, подверженных воздействию ПЭТФ в окружающей среде, выделена новая бактерия штамма *Ideonella sakaiensis* 201-F6, которая способна использовать ПЭТФ в качестве основного источника энергии и углерода. При выращивании на ПЭТФ этот штамм продуцирует два фермента, способных гидролизовать ПЭТФ и промежуточное звено реакции – моно(2-гидроксиэтил)терефталевую кислоту. Оба энзима необходимы для последовательного преобразования ПЭТФ в терефталевую кислоту и этиленгликоль.

Исследователями в работах [31–33] установлено, что деградация и последующее высвобождение гексабромциклододекана (ГБЦДД) из полистирола в естественной среде происходит в результате выщелачивания при контакте с водой (разбавление), фото- и термической деградации, биodeградации и физических факторов (например, волнового воздействия). В поверхностных водах все эти факторы действуют одновременно и стимулируют старение. В аналогичных условиях солености, температуры и темноты

в натуральных и лабораторных условиях выщелачивание больше в натуральных условиях (37%), чем в лабораторных (23%). Солнечный свет и дальнейшая фрагментация могут увеличить выщелачивание ГБЦДД в воде на 12%. Кроме этого, воздействие интенсивного ультрафиолетового излучения, сильное биообрастание, дальнейшая фрагментация, сильное встряхивание и обмен большим объемом воды привели к большему выщелачиванию ГБЦДД в натуральных условиях по сравнению с лабораторией, где использовался ограниченный объем воды.

Два недавно открытых бактериальных фермента, с помощью которых специально производят деградацию ПЭТФ, представляют собой перспективное решение для утилизации пластиков. Во-первых, выделяемый бактерией *Ideonella sakaiensis* фермент PETase – специализированный фермент γ -гидролазы, превращает ПЭТФ в моно(2-гидроксиэтил)терефталат (МГЕТ). Второй ключевой фермент МГЕТаза гидролизует МГЕТ до терефталата и этиленгликоля. В работе [33] сообщается о кристаллических структурах активной безлигандной МГЕТазы, которая напоминает эстеразы ферулоила. Исследование мутагенеза и структурно-направленного изменения субстрата будет перспективным направлением для дальнейшего изучения ферментативной деградации пластиков.

Особенности обрастания и деструкции полимеров в водах различной природы

При выполнении работ по гранту РФФИ «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах» в рамках конкурса «Воздействие организмов-деструкторов на материалы (металлы и сплавы, полимеры, полимерно-композиционные материалы, керамика, бетоны, лакокрасочные покрытия, резины, герметики) и топлива, изучение процессов биологической коррозии и деструкции в различных климатических зонах» проведена экспозиция образцов стали, полистирола и ПЭТФ в воде различной минерализации и в различных климатических зонах. На основании анализа прочностных свойств образцов и отложений на поверхности оценена стадийность процесса биообрастания и биодеструкции на начальном этапе – до 60 сут экспонирования.

1. Установлено, что по мере обрастания поверхности происходит образование отложений механических примесей и водорослей, затем постепенное зарастание поверхности бактериями и отложениями солей кальция (как в морской, так и в оборотной воде) до практически полного заполнения поверхности. На первом этапе под действием водорослей происходит окисление и упрочнение поверхности образцов кислородом, выделяемым в процессе фотосинтеза. На втором этапе (после 30–40 сут экспонирования) происходит насыщение образцов полимера влагой и деструкция поверхности продуктами метаболизма бактерий, что приводит к падению как прочности, так и пластичности образцов полистирола и ПЭТФ.

2. Одной из наиболее коррозионноопасных групп организмов по отношению к металлам в Черном море являются морские губки класса *Calcispongiae*. Продукты их жизнедеятельности приводят к подкислению приповерхностных слоев воды выдыхаемой губками углекислотой, что вызывает коррозию и образование карбонатных отложений.

3. С помощью модуля программы Local Mapper проведен анализ ферментов деградации полициклических ароматических углеводородов, присутствующих в исследуемых природных сообществах. В результате этого анализа среди этих ферментов обнаружены два фермента, осуществляющие катаболизирование терефталевой кислоты

до протокатеховой кислоты, причем эти ферменты наиболее представлены в группе бактерий, присутствующих в охлаждающей воде нефтехимического предприятия. Эти данные подтверждают возможность осуществления бактериями этой группы катаболизации, по крайней мере промежуточного метаболита деградации ПЭТФ до терефталевой кислоты. Этот же модуль программы iVisodak позволяет оценить вклад различных таксонов бактерий в осуществление анализируемого направления метаболизма. По результатам анализа этот вклад различался для исследуемых групп сообществ. В биологических пробах, взятых с образцов материалов на нефтехимическом предприятии, наиболее активны представители родов гаммапротеобактерий (*Pseudomonas* и *Aeromonas*), а также родов бетапротеобактерий (*Acidovorax* и *Hydrogenophaga*); в пробах, взятых с образцов в черноморской воде, – родов альфапротеобактерий (*Erythrobacter*, *Marivita* и *Altererythrobacter*); в пробах, взятых с образцов в речной воде, – род бетапротеобактерий *Aquabacterium*. Поскольку именно для представителей рода *Pseudomonas*, согласно научно-техническим литературным данным, показана способность к деградации ПЭТФ, именно они, а возможно и рода *Acidovorax*, могут быть бактериями-деструкторами ПЭТФ в исследуемых сообществах.

Опыт исследования биозаражений различных промышленных объектов и разработка методов защиты оборудования от биодеструкции и биокоррозии представлены в работах [34–38]. Размножение и распространение таких организмов, как обнаруженные в воде нефтехимического предприятия представители родов *Pseudomonas* и *Acidovorax*, приведут к разрушению на окружающей территории не только пластикового мусора, но и изделий длительной эксплуатации – трубопроводов, зданий и сооружений, при изготовлении которых используются полимерные материалы.

Для обеспечения работоспособности технических изделий, объектов инфраструктуры и сооружений необходимо учитывать возможность биологического заражения штаммами-биодеструкторами, ранее не встречавшимися в данной местности. Исследование биоценозов в различных регионах, производствах, водоемах и других локальных объектах, отличающихся условиями окружающей среды, позволит в значительной мере предотвратить преждевременное разрушение объектов инфраструктуры под действием биологической деградации и деструкции материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по Договору №18-29-05033/18 на выполнение гранта «Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах».

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Стандартизация климатической квалификации изделий // Стандарты и качество. 2016. №11. С. 82–85.
2. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков // Пластические массы. 2016. №3–4. С. 58–64.
3. Луценко А.Н., Курс М.Г., Лаптев А.Б. Обоснование сроков натурных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья. Аналитический обзор // Вопросы материаловедения. 2016. №3. С. 126–137.
4. Теремова М.И., Воробьева С.В., Романченко А.С. Углекислородокисляющие бактерии как потенциальные деструкторы полиэтилена высокого давления // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. 2011. Вып. 11. С. 133–138.
5. Воробьева Г.А. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. М.: Химия, 1975. 816 с.

6. 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.
7. Palm G.J., Reisky L., Böttcher D. et al. Structure of the plastic-degrading *Ideonella sakaiensis* MNETase bound to a substrate // *Nature Communications*. 2019. Vol. 10 (1). P. 1717–1723.
8. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
9. Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т., Светлов Д.А., Смирнов В.Ф., Богатов А.Д. Биоповреждения в космических аппаратах // *Сб. Междунар. науч.-технич. конф. «Композиционные материалы. Теория и практика»*. Тула, 2015. С. 40–46.
10. 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.
11. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.
12. 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.
13. Gregory M.R. Environmental implications of plastic debris in marine settings entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitchhiking and alien invasions // *Philosophy Transaction Rich Society London Bay Biology Science*. 2002. Vol. 364. P. 2013–2025.
14. Law K.L., Morét-Ferguson S., Maximenko N.A. et al. Plastic accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre // *Science*. 2010. Vol. 3. P. 1185–1188.
15. Carson H.S., Colbert S.L., Kaylor M.J., McDermid K.J. Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments // *Marine Pollution Bulletin*. 2011. Vol. 62. P. 1708–1713.
16. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
17. Ribitsch D., Heumann S., Trotscha E. et al. Hydrolysis of polyethylene terephthalate by paranitrobenzylesterase from *Bacillus subtilis* // *Biotechnology Program*. 2011. Vol. 27. P. 951–960. DOI: 10.1002/btpr.610.
18. Webb H.K., Arnott J., Crawford R.J., Ivanova E.P. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate) // *Polymers*. 2013. Vol. 5. P. 1–18. DOI: 10.3390/polym5010001.
19. Williams A., Rangel-Buitrago N. Marine litter: Solutions for a major environmental problem // *Journal of Coastal Research*. 2019. Vol. 35 (3). P. 648–663.
20. Wei R., Zimmermann W. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? // *Microbiol Biotechnology*. 2017. Vol. 10. P. 1308–1322.
21. Kawai F., Oda M., Tamashiro T. et al. A novel Ca²⁺-activated, thermostabilized polyesterase capable of hydrolyzing polyethylene terephthalate from *Saccharomonospora viridis* AHK190 // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2014. Vol. 98. P. 10053–10064.
22. Liu J., Xu G., Dong W. et al. Biodegradation of diethyl terephthalate and polyethylene terephthalate by a novel identified degrader *Delftia* sp. WL-3 and its proposed metabolic pathway // *Letters in Applied Microbiology*. 2018. Vol. 67. Issue 3. P. 254–261.
23. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T. et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) // *Science*. 2016. Vol. 351. Issue 6278. P. 1196–1199. DOI: 10.1126/science.aad6359.
24. Rani M., Shim W.J., Jang M. et al. Releasing of hexabromocyclododecanes from expanded polystyrenes in seawater-field and laboratory experiments // *Chemosphere*. 2017. Vol. 185. P. 798–805.

25. Hadad D., Geresh S., Sivan A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis* // *Journal Application Microbiology*. 2005. Vol. 98. P. 1093–1100.
26. Maeda Y., Nakayama A., Iyoda J. et al. Synthesis and biodegradation of the copolymers of succinic anhydride with various oxiranes // *Kobunshi Ronbunshu*. 1993. Vol. 50. P. 723–729.
27. Ronkvist A.M., Xie W., Lu W., Gross R.A. Cutinase-catalyzed hydrolysis of poly(ethyleneterephthalate) // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42. P. 5128–5138.
28. Sharon M., Sharon C. Studies on Biodegradation of Polyethylene terephthalate. A synthetic polyme // *Journal Microbiology Biotechnology Research*. 2012. Vol. 2 (2). P. 248–257.
29. Kleeberg I., Hetz C., Kroppenstedt R.M. et al. Biodegradation of aliphatic/aromatic copolyesters by thermophilic actinomycetes // *Applied Environmental Microbiology*. 1998. Vol. 64. P. 1731–1735.
30. Kleeberg I., Welzel K., van den Heuvel J. et al. Characterization of a new extracellular hydrolase from *Thermobifida fusca* degrading aliphatic-aromatic copolyesters. *Biomacromolecules* // *Microbiology*. 2005. Vol. 6. P. 262–270.
31. Sauvageau D. Microbial esterase and the degradation of plasticizers: dissertation. McGill University Montreal. Quebec, 2004. 156 p.
32. Liu C., Shi C., Zhu S. et al. Structural and functional characterization of polyethylene terephthalate hydrolase from *Ideonella sakaiensis* // *Biochemistry Biophysics Research Communication*. 2019. Vol. 508 (1). P. 289–294. DOI: 10.1016/j.bbrc.2018.11.148.
33. Miyakawa T., Mizushima H., Ohtsuka J. et al. Structural basis for the Ca²⁺-enhanced thermostability and activity of PET-degrading cutinase-like enzyme from *Saccharomonospora viridis* ANK190 // *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2015. Vol. 99 (10). P. 4297–307. DOI: 10.1007/s00253-014-6272-8.
34. Лаптев А.Б. Методы и агрегаты для магнитогидродинамической обработки водонефтяных сред: дис. ... докт. техн. наук. Уфа, 2008. 350 с.
35. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // *Нефтепромысловое дело*. 2008. №9. С. 61–65.
36. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовых вод // *Нефтепромысловое дело*. 2009. №3. С. 44–46.
37. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохранения свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
38. Коган А.М., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Этапы биообрастания и коррозии стали в черноморской воде // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2019. №6 (78). Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 08.07.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-84-94.

УДК 66.017:620.1

*Е.И. Орешко¹, В.С. Ерасов¹, Д.В. Гриневич¹, П.В. Шершак¹***ОБЗОР КРИТЕРИЕВ ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-108-126

Проведен анализ различных критериев прочности для изотропных, ортотропных и анизотропных материалов. Описаны применяемые подходы при расчете прочности волокнистых и слоистых композиционных материалов. Рассматриваются критерии: Мизеса, Писаренко–Лебедева, Вильяма–Варнке, Друкера–Прагера, Базанта, Норриса, Кунце, Гольденבלата–Копнова, Цая–Хилла, Цая–Ву, Хашина, LaRC, Хоффмана, Пака, а также критерии прочности сэндвич-панелей и др. Представлен обзор моделей прочности материалов, используемых в программе ANSYS Mechanical APDL.

Ключевые слова: прочность, критерии прочности, разрушение, композиционные материалы, расчет, метод конечных элементов.

*E.I. Oreshko¹, V.S. Erasov¹, D.V. Grinevich¹, P.V. Shershak¹***REVIEW OF CRITERIA OF DURABILITY OF MATERIALS**

In work the analysis of various criteria of durability for isotropic, orthotropic and anisotropic materials is carried out. Applied approaches are described at calculation of durability of fibrous and layered composite materials. Criteria are considered: Mises, Pisarenko–Lebedev, William–Warnke, Drucker–Prager, Bazant, Norris, Cunze, Goldenblat–Kopnov, Tsai–Hill, Tsai–Wu, Hashin, LaRC, Hoffman, Puck, criteria of durability sandwich of panels, etc. The review of strength criteria of the materials used in the ANSYS Mechanical APDL program is presented.

Keywords: strength, strength criteria, failure, composite materials, calculation, finite element 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

При воздействии нагрузок на конструкцию ее прочность оценивается по предельному состоянию материалов элементов конструкции [1–3]. Когда в материале возникает предельное состояние, то происходит его переход в другое механическое состояние – упругое, пластическое или состояние разрушения [4–6].

Для того чтобы анализировать прочность конструкции требуется:

- знать предельные напряжения (или деформации) для данного материала конструкции (определяется экспериментально);

- использовать критерии прочности для оценки сопротивления материалов под нагрузкой. Если предельное состояние материала соответствует заданному допуску на остаточную деформацию, то условием критерия является текучесть материала.

Для изделий из пластичных материалов недопустимо возникновение больших остаточных деформаций, а для изделий из хрупких материалов – образование микротрещин [7–10]. В связи с этим критерии прочности для хрупких материалов отличаются от критериев прочности для пластичных материалов, но есть и общие критерии для материалов обоих типов – например, критерий Писаренко–Лебедева.

При исследовании композиционных материалов необходимо учитывать разное сопротивление слоистых и волокнистых материалов сжатию и растяжению, которое определяется свойствами связующего и армирующей фазы. Поэтому волокнистые и слоистые материалы существенно прочнее при растяжении в направлениях армирования, чем при сжатии. Прочность при растяжении в таких материалах обычно больше в продольном направлении, при сжатии – в поперечном. Следовательно, для изучения прочности конструкций из композиционных материалов необходимо применять критерии прочности, учитывающие различную величину предельных напряжений не только по разным направлениям осей координат, но и на растяжение и сжатие.

Для моделирования конструкций из композиционных материалов применяют несколько основных способов: структурный, феноменологический и комбинированный. При структурном подходе рассматривается структура материала и микромеханическое взаимодействие между отдельными элементами компонентов при нагружении всей конструкции. Такой подход является труднореализуемым, по крайней мере при рассмотрении микромеханических свойств больших конструкций. При феноменологическом методе неоднородный композиционный материал рассматривается как осредненный сплошной материал – однородный анизотропный. Промежуточным методом будет комбинация этих двух методов. В структурно-феноменологическом методе идеализированно описывают поведение монослоя, но многослойный композиционный материал описывают как составной, включающий отдельные разноориентированные слои (оценивают свойства гетерогенных систем по физико-механическим свойствам отдельных фаз, составляющих данную систему).

Согласно структурно-феноменологическому методу, при анализе прочности многослойных оболочек сначала получают усредненные физико-механические характеристики, после чего происходит расчет конструкции, состоящей из оболочек. С помощью математической модели определяют распределение напряжений и деформаций в конструкции. Затем переходят от усредненных деформаций и напряжений в композитных оболочках к напряжениям и деформациям в каждом монослое композиционного материала – на основе его свойств, ориентации волокон, толщины и положения в пакете. На завершающем этапе на основании полученных значений делается заключение о прочности монослоя с помощью выбранного критерия разрушения.

Целью данной работы является анализ различных критериев прочности для изотропных, ортотропных и анизотропных материалов.

Критерии прочности изотропных материалов

К базовым математическим моделям [11, 12] можно отнести пять феноменологических моделей прочности: максимальных нормальных напряжений, максимальных деформаций, максимальных касательных напряжений (модель Треска), максимальной удельной потенциальной энергии формоизменения (модель фон Мизеса) и модель Мора.

По *первой теории* прочности опасное состояние материала возникает, когда наибольшие нормальные напряжения достигают критических значений (модель работает только для хрупких материалов).

В модели *второй теории* прочности опасное состояние материала возникает из-за максимальных относительных удлинений (характеризует хрупкое разрушение при отрыве). Напряжения определяются по формуле [11, 12]

$$\sigma_{\text{пр}}^{\text{II}} = \sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3), \quad (1)$$

где μ – коэффициент Пуассона, σ_1 , σ_2 и σ_3 – главные напряжения при условии $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$ [13].

В целом же теоретические прогнозы, сделанные на основе первых двух рассмотренных моделей, как самостоятельные теории редко применяются в инженерных расчетах.

По *третьей теории* прочности при равенстве максимальных касательных напряжений сложное и линейное напряженное состояния эквивалентны по прочности. Напряжения определяются по формуле [11, 12]

$$\sigma_{\text{пр}}^{\text{III}} = \sigma_1 - \sigma_3. \quad (2)$$

В *модели прочности Треска* текучесть и разрушение материала возникает из-за сдвиговых напряжений.

В *модели прочности фон Мизеса*, которая отображает наступление текучести материала, количество энергии формоизменения одинаково как при простом растяжении, так и при сложном напряженном состоянии.

Напряжения определяются по формуле [12]

$$\sigma_{\text{пр}}^{\text{IV}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}. \quad (3)$$

Модель прочности Мора представляют в виде кругов напряжений (рис. 1). Модель Мора отличается от рассмотренных ранее тем, что она полностью основывается на эксперименте и с пополнением данных может уточняться.

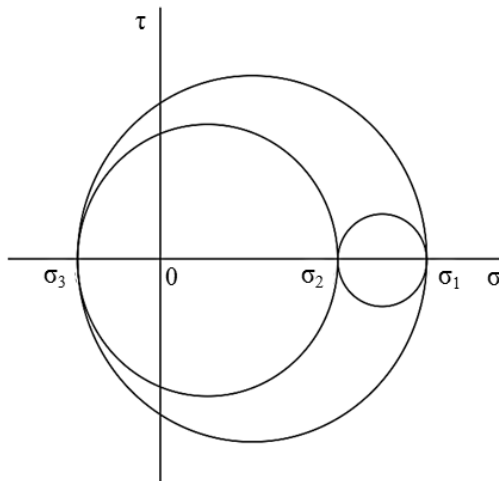


Рис. 1. Круги Мора для объемного напряженного состояния [12]

Вышеперечисленные модели справедливы для однородных и изотропных материалов. Для расчетов композиционных материалов данные теории не применимы.

Критерии прочности композиционных материалов

Существуют сотни различных критериев прочности материалов, имеющих неоднородную структуру. Большое распространение получили феноменологические подходы, которые основаны на аппроксимации экспериментальных данных при стандартных испытаниях на одноосное сжатие, растяжение, сдвиг и т. д. Существенная их часть базируется на предложенной Х.М. Вестергардом концепции предельной поверхности [14–21], которая строится на базе опытных данных способом, который предложил М.М. Филоненко-Бородич, на основе модели прочности, использованной и модифицированной в работе [20]. Для точного описания функций прочности требуется пять параметров материала, определенных экспериментально, – прочность при трехосном равномерном сжатии; прочность при двухосном равномерном сжатии и растяжении (σ_{2c} и σ_{2p}); прочность при одноосном сжатии и растяжении (σ_c и σ_p) [17]. Количество

параметров материала можно уменьшить с помощью формул, полученных экспериментально и связывающих их между собой [20]. Условие прочности описывает поверхность, которая симметрична относительно диагонали пространства главных напряжений $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$. Строят эту поверхность, как правило, в местной цилиндрической системе координат $(\sigma_0 - \tau_0 - \theta)$, связанной с исходной системой $(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$ определенными соотношениями [20]. Поверхность прочности описывается уравнением, параметры которого определяются экспериментально (рис. 2).

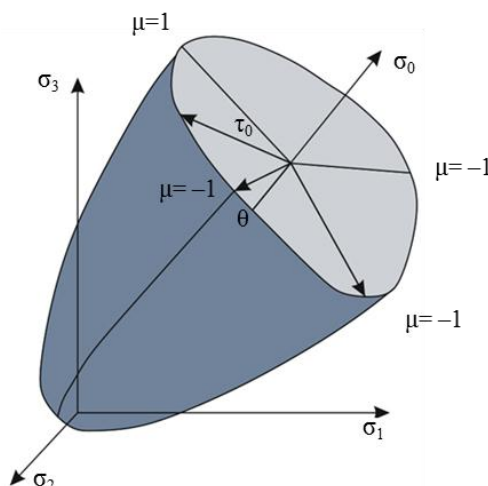


Рис. 2. Поверхность прочности в цилиндрической системе координат $\sigma_0 - \tau_0 - \theta$ [20]

Представленная модель включает меридиональное и девиаторное сечения. Сложность в использовании данной модели в том, что для ее описания требуется пять параметров материала, которые определяются экспериментально.

Модель критерия прочности Вильяма–Варнке [22, 23] описывается тремя независимыми параметрами материала (пределы прочности при одноосном растяжении и одноосном и двухосном сжатии) и является развитием трехинвариантного критерия прочности Геньева. Изначально представленная модель прочности предназначалась для бетонов и ее применяют при расчетах структурно-неоднородных материалов с большой разницей между пределами прочности при сжатии и растяжении.

Модель прочности Друкера–Прагера [24] описывает разрушение материалов от пластических деформаций и определяется двумя параметрами: пределами прочности при одноосном сжатии и растяжении. Пластическое поведение характерно для сжимаемого материала. Поверхность текучести не меняется с увеличением деформаций текучести, и отсутствует закон упрочнения (рис. 3).

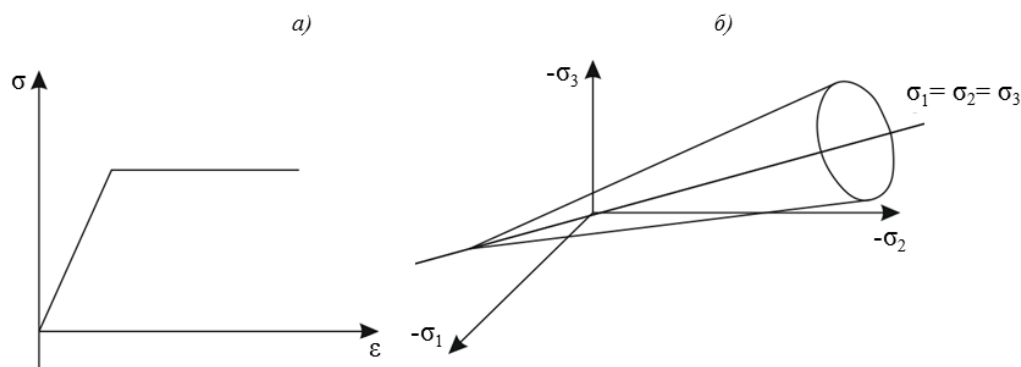


Рис. 3. Модель Друкера–Прагера (а) и поверхность текучести материала (б)

Модель критерия прочности Базанта [25] основана на тензоре деформаций и является двухинвариантным критерием разрушения для бетонов, горных пород, пластиков и других подобных материалов.

Математическая модель критерия прочности Норриса [26–30] является ортотропной и может быть применена для однонаправленных композиционных материалов с различной сопротивляемостью растяжению и сжатию.

Математические модели на основе диаграмм деформирования материалов получили широкое распространение и применяются для упрощения расчетов. Диаграмма деформирования композиционного материала зависит от направления армирования, процентного содержания армирующей фазы, режима, схемы и продолжительности нагружения, температуры испытаний. Анализ кривых деформирования композиционных материалов, способы их аппроксимации, применение в расчетах подробно изложены в работах многих авторов [20, 25, 31–42], изучающих данные вопросы.

Рассмотрим критерий разрушения трансверсально-изотропных однонаправленных композиционных материалов. Критерий прочности Кунце предполагает определение эквивалентных напряжений для всех форм хрупкого разрушения волокнистого материала аналогично критерию Губера–Мизеса–Генки, определяющего эквивалентные напряжения, приводящие к разрушению пластичных материалов. Эквивалентные напряжения ($\sigma_{\text{экв}}$) в критерии прочности Кунце [29, 43–45] включают эквивалентные напряжения, которые соответствуют всем пяти формам разрушения (рис. 4).

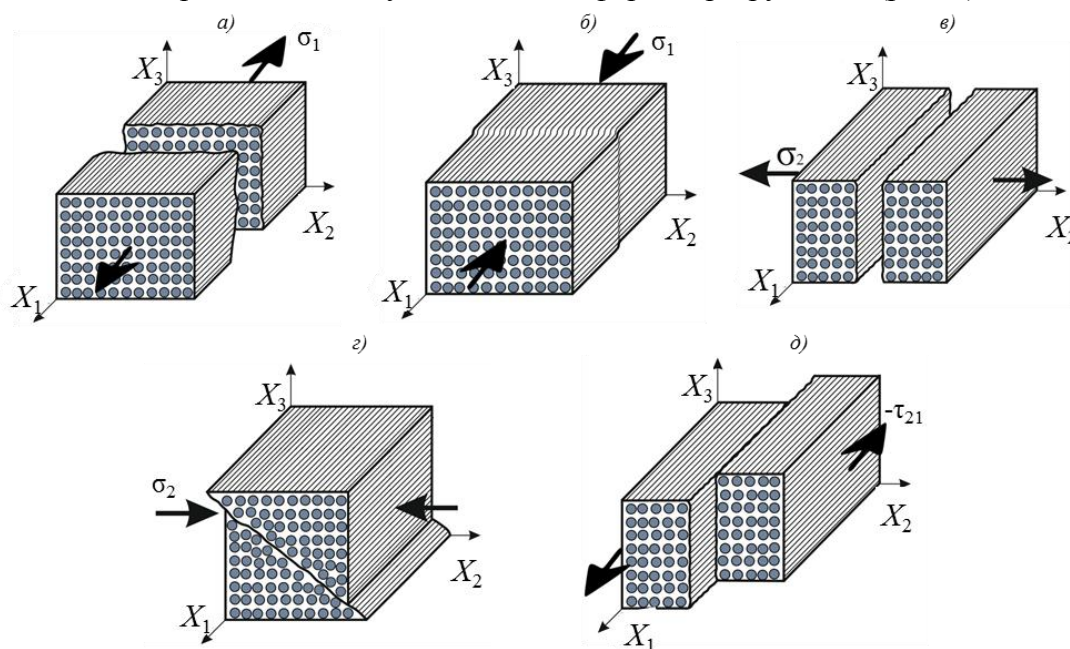


Рис. 4. Формы разрушения волокнистого материала при растяжении (а) и сжатии (б) волокон; при растяжении (в), сжатии (г) и сдвиге матрицы (д)

Для ортотропного материала при оценке прочности определяют характеристики в направлении осей ортотропии и под углом 45 градусов к ним – всего шесть компонент, которые для критерия прочности Гольденблата–Копнова схематично представлены на рис. 5. Эта модель учитывает пределы прочности при сдвиге материала, повернутого на 45 градусов, при положительном и отрицательном знаке касательных напряжений, которые экспериментально практически невозможно определить [48]. Кроме того, они не приводятся в нормативной документации на материалы (в стандартах или технических условиях).

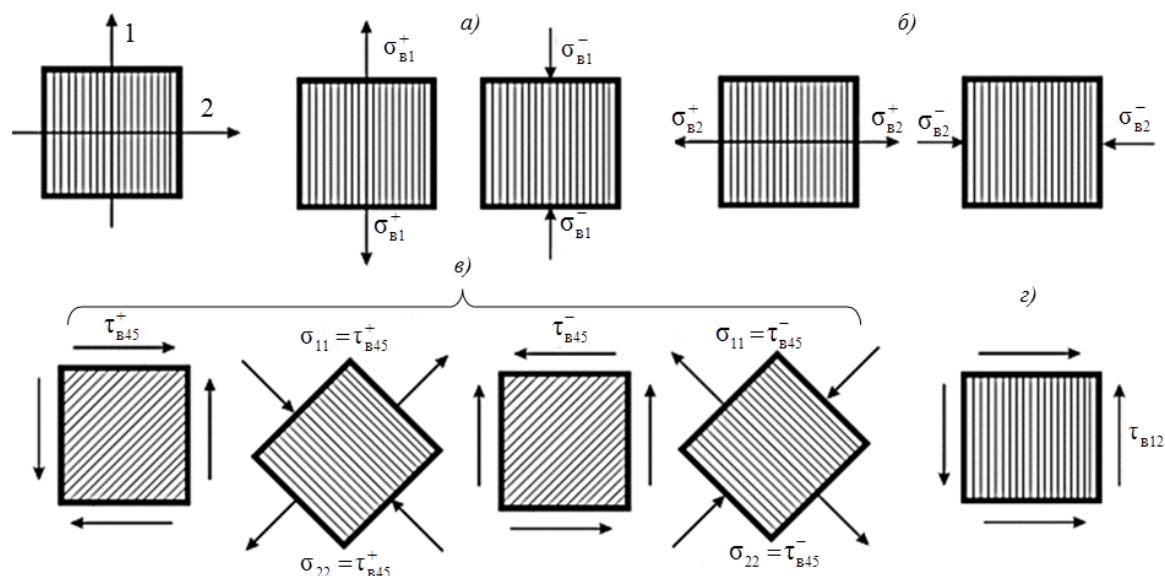


Рис. 5. Схема основных экспериментов по определению компонент тензора поверхности для критерия прочности Гольденבלата–Копнова [46, 47]:

a – σ_{B1}^+ и σ_{B1}^- – пределы прочности при растяжении и сжатии в направлении оси 1; b – σ_{B2}^+ и σ_{B2}^- – то же в направлении оси 2; $в$ – τ_{B45}^+ и τ_{B45}^- – пределы прочности при сдвиге по площадкам, наклоненным к основным под углом 45 градусов; $г$ – τ_{B12} – предел прочности при сдвиге на площадке с осями 1 и 2

Рассмотрим критерии прочности сэндвич панелей (варианты разрушения представлены на рис. 6), которые определяются:

- прочностью сердцевины;
- складкообразованием;
- гофрированием.

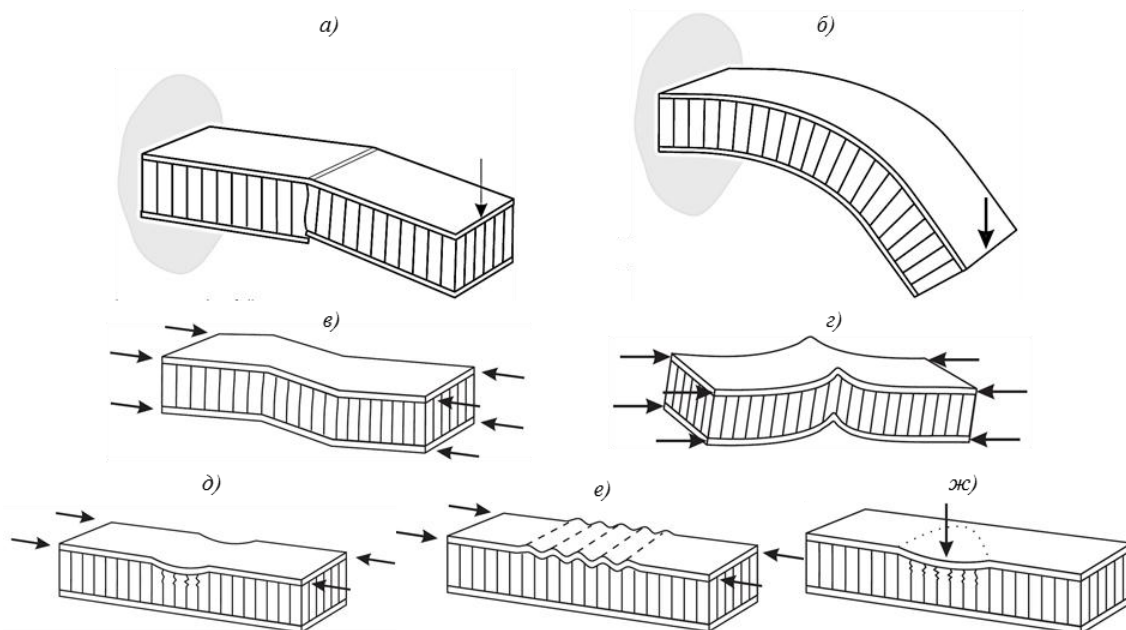


Рис. 6. Виды разрушения сэндвич-панели:

a – разрушение панели; b – падение жесткости; $в$ – потеря устойчивости; $г$ – гофрирование; $д$ – сморщивание (потеря устойчивости наружного листа); $е$ – складкообразование; $ж$ – локальное сморщивание

Модель прочности сердцевины сэндвич-панели предназначена для расчета прочности сердцевины при межслойном сдвиге и действии нормальных к плоскости ламината напряжений (σ_z), которые учитываются в критерии только тогда, когда они определяют состояние при расчете напряженного состояния.

Модель складкообразования представлена в работах [49, 50] для листов сэндвич-панелей при одноосном нагружении. Складкообразование на внешних листах сэндвич-панелей – это локальная потеря устойчивости, моделировать которую возможно при замещении внешних листов пластинами на упругом основании, которое образовано сердцевинной.

В модели гофрирования максимальное усилие сжатия является функцией свойств внешнего слоя и сердцевины в направлении приложения нагрузки. Экспериментально определяются весовые коэффициенты, а если внешние слои существенно меньше сердцевины, то их весовой коэффициент может быть принят за 0, а для сердцевины – за 1.

Гофрирование – это локальное разрушение [51, 52], которое можно принять за случай продольного изгиба, когда длина волны образца при изгибе мала вследствие низкого модуля сдвига сердцевины. Гофрирование возникает внезапно и часто приводит к разрушению сердцевины или связей между внешними слоями и сердцевинной.

Существует два подхода для оценки прочности слоистых полимерных композиционных материалов (ПКМ), применяемые на различных этапах разработки конструкции. В соответствии с первым подходом, с помощью того или иного критерия оценивается прочность каждого слоя и по полученным результатам делается заключение о прочности всего пакета. Согласно второму подходу, определяется прочность всего пакета слоев, который рассматривается как условно однородный анизотропный материал, наделенный некоторыми прочностными характеристиками. На этапе проектирования изделий из ПКМ, когда неизвестна структура материала, а значит, пределы прочности, модули упругости и другие характеристики (как теоретические, так и экспериментальные), используется критерий прочности для оценки каждого слоя, а на этапе поверочного расчета на прочность – критерий прочности для оценки пакета слоев в целом.

Оценка прочности отдельно взятого монослоя базируется на экспериментальных результатах по его испытанию при растяжении, сжатии и сдвиге. По критерию разрушения определяется критическая комбинация действующих в монослое напряжений (деформаций), приводящая к его разрушению. В общем случае анализ прочности композиционного пакета сводится к определению напряженно-деформированного состояния его слоев и вычислению коэффициентов запаса прочности слоев по тем или иным критериям. Минимальный из этих критериев определяет запас прочности композитного пакета в целом.

Рассмотрим критерии, базирующиеся на *предельных напряжениях монослоя*.

Критерий прочности Цая–Хилла (Хилла–Мизеса) [53–56] является квадратичным критерием, построенным на четвертой (энергетической) теории прочности и основанным на напряжении, с помощью которого можно идентифицировать разрушение, но невозможно различить формы разрушения. Этот критерий применим в большинстве случаев к композитным оболочкам, и лучше всего применять его к слоистым материалам, когда силы растяжения и сжатия равны. Основным недостатком критерия является невозможность определения причины разрушения монослоя: произошло разрушение матрицы или волокна. Это может быть препятствием при дальнейшей оценке прочности композиционного пакета, так как разрушением матрицы отдельного монослоя прочность пакета может не исчерпываться. В программах, использующих этот критерий и различающих первичное и вторичное разрушение композиционного материала, обычно априори полагают, что произошло разрушение матрицы, и соответствующим

образом корректируют жесткость монослоя. Кроме того, по этому критерию не различаются комбинации напряжений σ_1 – σ_2 , так как двухосные растяжение или сжатие являются в данном случае эквивалентными.

Критерий прочности Хоффмана является расширенным вариантом критерия Цая–Хилла и учитывает свойства при растяжении или сжатии в одном критерии [57]. Данный критерий базируется на сумме линейных и квадратичных инвариантов напряжений.

Критерий прочности Цая–Ву [58–60] является модификацией критерия Хоффмана и феноменологической материальной теорией разрушения, которая широко используется для анизотропных композиционных материалов, имеющих различные прочности при растяжении и сжатии. Недостатком этого критерия является то, что он, так же как и критерий Цая–Хилла, не прогнозирует различные формы разрушений, включая разрушение волокон и матрицы. Критерий лучше применять тогда, когда силы растяжения и сжатия не равны.

Критерии максимальных напряжений Цая–Хилла, Хоффмана и Цая–Ву не несут информацию о том, что произошло в монослое – разрушилась матрица или волокно. Разрушение матрицы отдельно взятого монослоя не всегда ведет к исчерпанию его несущей способности, и пакет материала может продолжать нести возрастающую нагрузку. Поэтому все более широкое распространение получают критерии, в которых отдельно анализируются запасы прочности как матрицы, так и волокна, – например, критерии Хашина или Пака.

Критерий прочности Хашина [58, 61, 62] идентифицирует четыре различных способа разрушения композиционного материала: волокна – при растяжении или сжатии; матрицы – при растяжении или сжатии. В уравнениях по критерию Хашина учитываются межслойные касательные напряжения, поэтому требуется определить дополнительные компоненты тензора касательных напряжений, что усложняет расчет и требует проведения дополнительных испытаний образцов.

Критерий прочности Пака [59, 63–65] идентифицирует разрушение волокна и межволоконное разрушение в однонаправленном композиционном материале (в основе лежит теория прочности Мора). Критерий описывает две различные формы разрушения волокна. Первая является разрушением при растяжении, вторая – разрушением при сжатии с перекручиванием. Уравнения критерия Пака учитывают трещинообразование в матрице. Данный критерий выглядит так же, как и критерий максимальных напряжений. Различие между ними состоит в том, что упругие характеристики матрицы могут иметь нелинейный характер и деформационные критерии дают возможность в какой-то степени учесть этот фактор.

Критерий прочности LaRC используют для армированных волокнами композиционных материалов [41, 42]. Он основан на физических моделях для каждой формы разрушения. При рассмотрении сжатия волокон возможен вариант разрушения от волнообразного перегиба волокон при локальной потере устойчивости в одном направлении.

Существует также достаточно много деформационных критериев прочности, в основе которых лежат предельные деформации разрушения монослоя. Одним из наиболее распространенных среди них является *критерий максимальных деформаций*, который идентифицирует разрушение композиционного материала, вызванное тремя возможными формами разрушения: продольным, поперечным, сдвиговым. При расчете критерий не учитывает взаимосвязей между различными составляющими деформаций и применяется для первоначального проектирования изделий из ПКМ. Этот критерий выглядит так же, как и критерий максимальных напряжений. Различие между ними состоит в том, что упругие характеристики матрицы могут иметь нелинейный характер и деформационные критерии дают возможность в какой-то степени учесть этот фактор.

В табл. 1 показано для оценки прочности каких типов слоев предназначен тот или иной критерий прочности.

Таблица 1

Рекомендации по применению критериев прочности [52]

Критерий прочности	Тип слоя					
	изотропный	однаправленный	тканый	гомогенная сердцевина	сотовая сердцевина	сэндвич
Максимальных деформаций	–	+	+	–	–	–
Максимальных напряжений	–	+	+	–	–	–
Мизеса	+	–	–	–	–	–
Цая–Ву	–	+	+	–	–	–
Цая–Хилла	–	+	–	–	–	–
Хоффмана	–	+	+	–	–	–
Хашина	–	+	–	–	–	–
Пака	–	+	+	–	–	–
Кунце	–	+	–	–	–	–
LaRC	–	+	–	–	–	–
Складкообразования	–	–	–	–	–	+
Сердцевины	–	–	–	+	+	+
Гофрирования	–	–	–	+	+	+

Степень использования на практике тех или иных критериев прочности, по которым данным зарубежных источников, демонстрирует диаграмма, представленная на рис. 7.

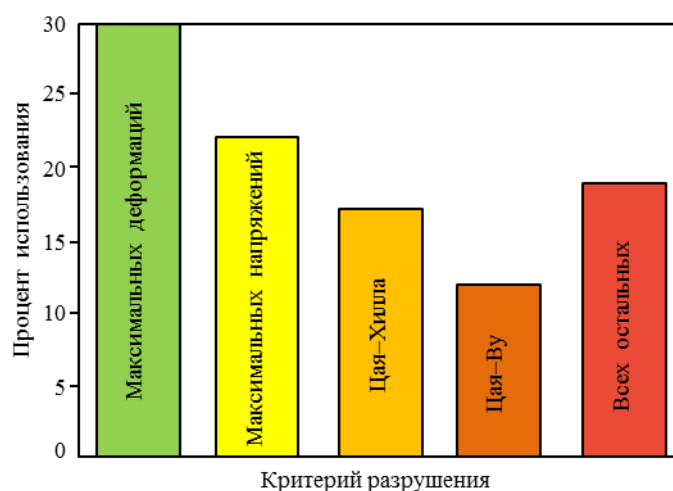


Рис. 7. Использование различных критериев разрушения композиционного материала [52, 57]

В отечественной практике наибольшее применение нашли критерии, базирующиеся на напряжениях, рассмотренных по критериям Цая–Хилла и Цая–Ву. Видимо, это связано с тем обстоятельством, что в паспортных характеристиках монослоя чаще указываются разрушающие напряжения, а не деформации.

Модель прочности Писаренко–Лебедева используют для оценки прочности хрупких и пластичных материалов и конструкций [66–68]. Эквивалентные напряжения по этой модели определяют, используя коэффициент пластичности материала χ (изменяется в пределах от 0 до 1), который определяет сдвиговую деформацию, в результате которой происходит разрушение или образование трещин:

$$\sigma_{\text{экв}} = \chi \sigma_i + (1 - \chi) \sigma_1 \leq \sigma_{\text{пред}}, \quad (4)$$

где σ_i – интенсивность напряжений; $\sigma_{\text{пред}}$ – предельное напряжение для материала, найденное экспериментально.

Коэффициент пластичности материала можно определить по формуле

$$\chi = \frac{\sigma_p}{\sigma_c}, \quad (5)$$

где σ_p – предел прочности при растяжении; σ_c – предел прочности при сжатии.

При отсутствии данных по пределу прочности материала при сжатии авторами работы [66] предлагается заменить коэффициент пластичности материала χ относительным остаточным сужением ψ .

Обычно в расчетах на прочность используются экспериментальные физико-механические характеристики однонаправленных композиционных материалов (моно-слоев), при этом отсутствуют данные об их свойствах в наборе слоев. Поэтому необходима проверка степени соответствия между свойствами слоистого композиционного материала, полученными экспериментально и путем расчета на базе любого критерия прочности, при принятии постулата о пределе прочности, соответствующем напряжениям начала разрушения какого-либо слоя [69, 70]. Это позволило бы, с одной стороны, иметь достоверный аппарат (хотя бы для конкретного класса композиционного материала) прогнозирования свойств слоистого композиционного материала, с другой – обосновать целесообразность применения того или иного критерия прочности.

Обзор моделей прочности материалов, используемых в программе ANSYS Mechanical APDL

При проведении прочностных расчетов композиционных материалов одним из самых распространенных применяемых методов является метод конечных элементов (МКЭ) [71–75]. В настоящее время существует большое количество критериев разрушения анизотропных тел, используемых в программных продуктах конечно-элементного анализа. Все они основываются на связи значений тензора напряжений и деформаций и рассматривают разрушение отдельного слоя с началом разрушения всей конструкции.

Для подготовки усредненных моделей композиционных оболочек и вычисления прочности по слоям, как правило, используют отдельные модули в составе расчетного комплекса.

Следует отметить, что кроме программных пакетов МКЭ, в которых осуществляется построение модели композитной конструкции и анализ ее прочности по имеющимся критериям, также существуют отдельные программные продукты, которые не позволяют создавать геометрическую форму модели, поэтому проводят специализированный анализ конечно-элементных моделей, созданных в сторонних конечно-элементных программных комплексах. В таких специализированных программах число предлагаемых для анализа критериев может достигать нескольких десятков, позволяя пользователю выбрать наиболее подходящий критерий. Кроме того, основные программные комплексы МКЭ дают пользователям возможность запрограммировать произвольный критерий на языке высокого уровня [76].

Проведем обзор моделей прочности материалов, используемых в конечно-элементных программных комплексах на примере известной программы ANSYS Mechanical APDL, позволяющей проводить прочностные расчеты как металлических, так и композиционных материалов [77–80].

В ANSYS реализована обширная классификация материалов и механических законов их поведения (табл. 2) [81–83].

Рассмотрим более подробно основные пункты табл. 2.

1. Для линейно-упругого материала (изотропного – сталь, пластмасса и др.; анизотропного – древесина, стеклопластик и др.; ортотропного – листы металла после прокатки, кости и др.) характерна упругая деформация по закону Гука.

2. Сверхупругие материалы (эластомеры) обладают свойствами резины, для них характерны большие сверхупругие деформации. Диаграмма деформирования таких материалов может иметь несколько точек перегиба (рис. 8).

Таблица 2

Классификация материалов и основных механических законов их поведения, реализуемых программой ANSYS

Условный номер	Классификация материала	Основные законы поведения материала	Свойства материалов
1	Линейно-упругий	1.1 Гука (изотропный) 1.2 Гука (анизотропный) 1.3 Гука (ортотропный)	Material Models Available Favorites Linear Static Density Linear Isotropic Thermal Expansion (secant-iso) Structural Linear Nonlinear Elastic Hyperelastic Curve Fitting Mooney-Rivlin Ogden Neo-Hookean Polynomial Form Arruda-Boyce Gent Yeoh Blatz-Ko (Foam) Ogden (Foam) Mooney-Rivlin (TB,MOON) Multilinear Elastic Inelastic Curve Fitting Rate Independent Rate Dependent Non-metal Plasticity Cast-Iron Shape Memory Alloy Viscoelastic Curve Fitting Maxwell Prony Density Thermal Expansion Secant Coefficient Instantaneous Coefficient Thermal Strain Damping Mass Multiplier Stiffness Multiplier Frequency Independent Friction Coefficient Specialized Materials Gasket
2	Сверхупругий	2.1 Муни–Ривлина 2.2 Арруда–Бойса 2.3 Блатца–Ко	
3	Мультилинейно-упругий	3 Мультилинейный упругий	
4	Вязкоупругий	4 Вязкоупругий	
5	Изотропно-упрочняющийся	5.1 Билинейный изотропный 5.2 Мультилинейный изотропный 5.3 Нелинейный изотропный	
6	Анизотропно-упрочняющийся	6 Анизотропный	
7	Кинематически-упрочняющийся	7.1 Билинейный кинематический 7.2 Мультилинейный кинематический 7.3 Кабоше	
8	С комбинацией кинематического и изотропного упрочнения	8.1 Кабоше и билинейный изотропный 8.2 Кабоше и мультилинейный изотропный 8.3 Кабоше и нелинейный изотропный	
9	Хрупкий	9.1 Друкера–Прагера 9.2 Вильяма–Варнке 9.3 Базанта	
10	Вязкопластичный	10.1 Ползучести 10.2 Ананда	
11	С комбинацией ползучести и изотропного упрочнения	11.1 Ползучести и билинейный изотропный 11.2 Ползучести и мультилинейный изотропный 11.3 Ползучести и нелинейный изотропный	

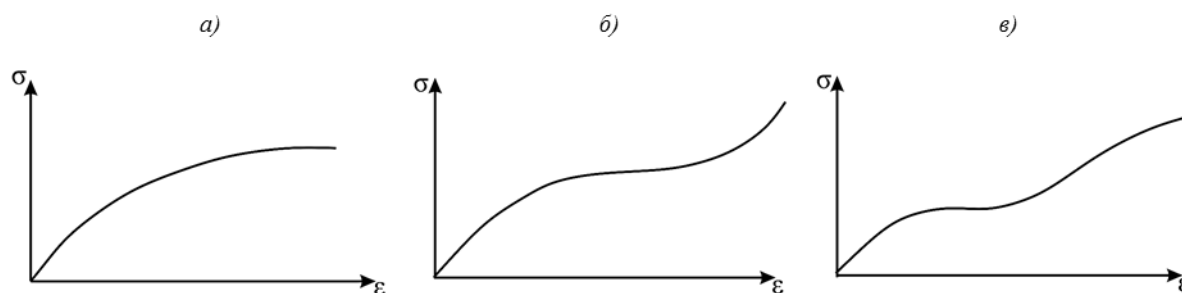


Рис. 8. Диаграммы растяжения сверхупругих материалов без перегиба (а) и с одной (б) или двумя точками перегиба (в)

Механическое поведение сверхупругих материалов описывается несколькими моделями: Муни–Ривлина, Арруда–Бойса и Блатца–Ко. *Модель Муни–Ривлина* часто используется при моделировании сверхупругих материалов (учитывает девять параметров). *Модель Арруда–Бойса* применяется для моделирования больших деформаций резиновых материалов (построена с учетом физики полимеров). *Модель Блатца–Ко* используют для моделирования сжатия материалов типа пенополиуретана.

3. Мультилинейная упругость является кусочно-линейной моделью, которая описывает нелинейное поведение материала. Мультилинейное нагружение описывается *моделью Бесселинга*, которая представляет деформационную кривую в виде нескольких линейных участков, при этом учитывается эффект Баушингера (рис. 9).

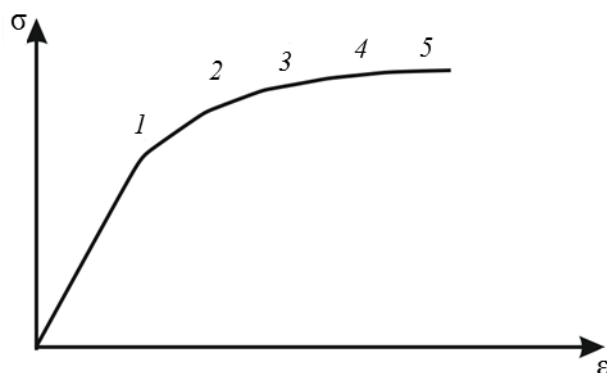


Рис. 9. Мультилинейная диаграмма деформирования (точки 1–5 – линейные участки)

4. Вязкоупругость – свойство материалов (обычного стекла, полимеров, пластмасс, твердых топлив и др.) быть как упругими, так и вязкими. Деформация вязкоупругого материала состоит из двух обратимых частей: мгновенно исчезающей и зависящей от времени.

5. Билинейное нагружение отражает обычное нагружение металлических конструкций и предполагает, что деформационная кривая состоит из двух линейных участков (диаграмма Прандля). Кривая деформации при билинейном нагружении представлена на рис. 10, а. Эффект Баушингера, описывающий циклическое билинейное нагружение металла, представлен на рис. 10, б.

Эта модель упругопластического поведения материала использует критерий текучести Мизеса, ассоциативный закон течения и кинематическое упрочнение. На рис. 11 показана поверхность текучести Мизеса при билинейном изотропном упрочнении. На рис. 12 представлено мультилинейное изотропное упрочнение.

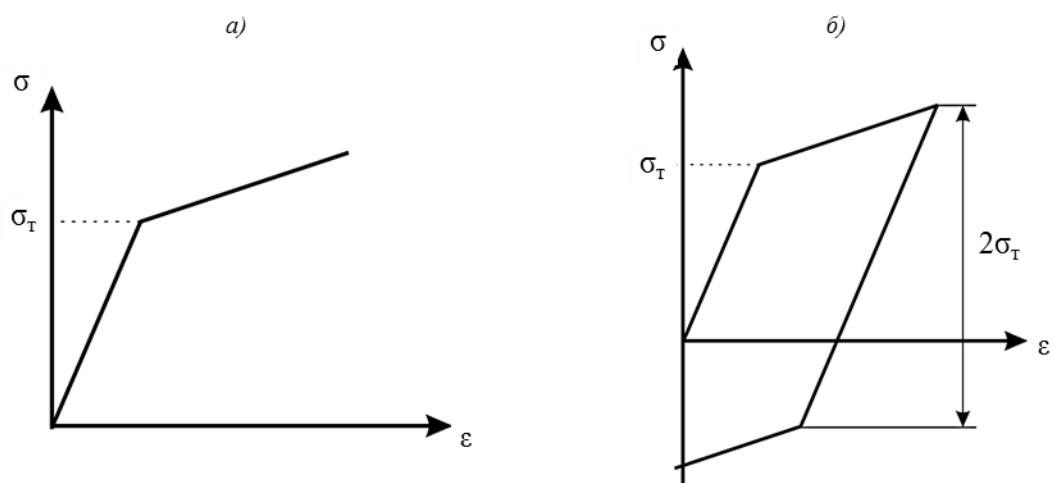


Рис. 10. Билинейное нагружение:
 а – статическое; б – циклическое, учитывающее эффект Баушингера

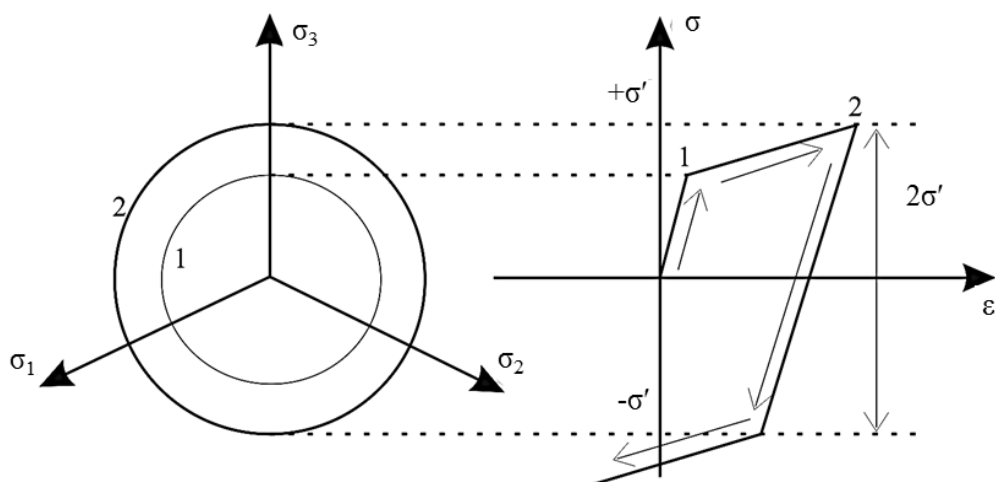


Рис. 11. Поверхность текучести Мизеса при билинейном изотропном упрочнении

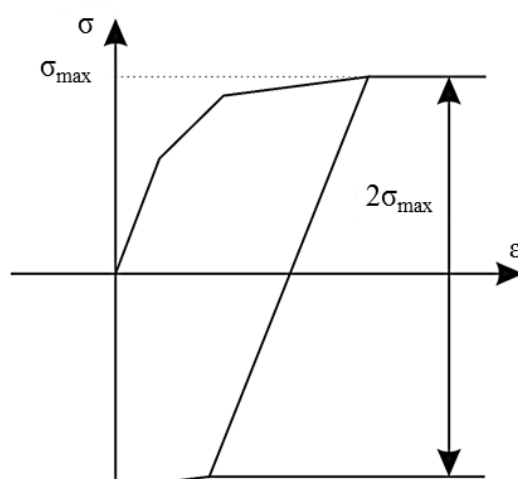


Рис. 12. Мультилинейное изотропное упрочнение

6. На рис. 13 представлена диаграмма анизотропного упрочнения и поверхность текучести для анизотропного упрочнения.

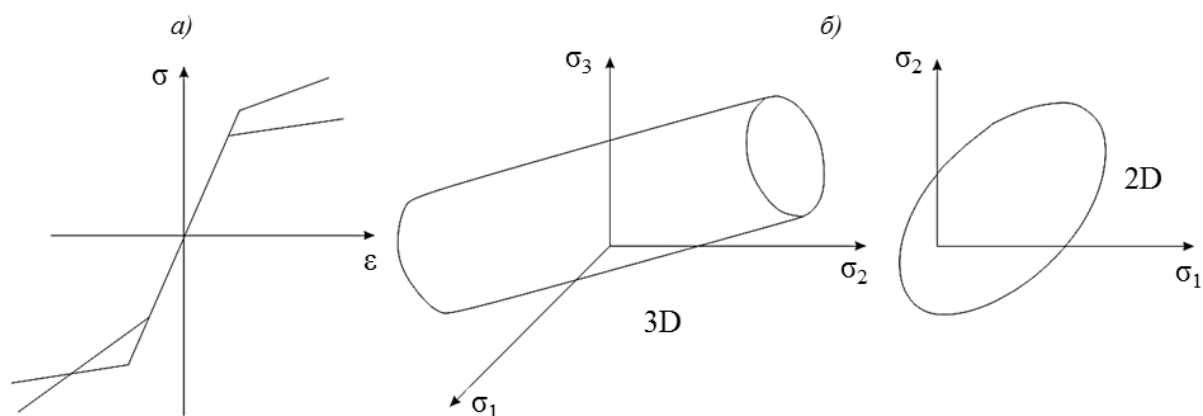


Рис. 13. Диаграмма анизотропного упрочнения (а) и поверхность текучести для анизотропного упрочнения (б)

7. Модель билинейного кинематического упрочнения может использоваться для расчетов малоциклового усталости (рис. 14). Для этой модели характерно смещение поверхности текучести без изменения своих размеров.

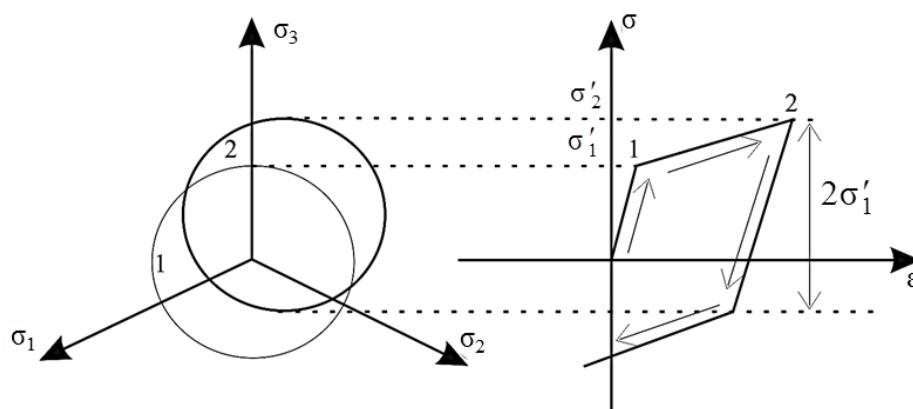


Рис. 14. Поверхность текучести Мизеса при билинейном кинематическом упрочнении

Мультилинейное кинематическое упрочнение описывается кусочно-линейной диаграммой деформирования.

Для описания нелинейного кинематического упрочнения используют *модель Кабоше*, которая описывает монотонное упрочнение и эффект Баушингера.

Вязкопластичность сочетает упругое и неупругое, чувствительное к скорости деформации, поведение материала.

8. Сочетание кинематического и изотропного упрочнения – это модель, которая используется для моделирования циклического упрочнения и разупрочнения.

9. Модели Друкера–Прагера, Вильяма–Варнке и Базанта описаны в предыдущем разделе.

10. Явление ползучести заключается в росте деформаций при постоянном напряжении или в понижении (релаксации) напряжений при постоянной деформации. Существуют три стадии ползучести, первые две из которых возможно моделировать в программе ANSYS (рис. 15).

Модель Ананда описывает поведение металлов при повышенных температурах и использует условие текучести Мизеса с ассоциированным законом течения.

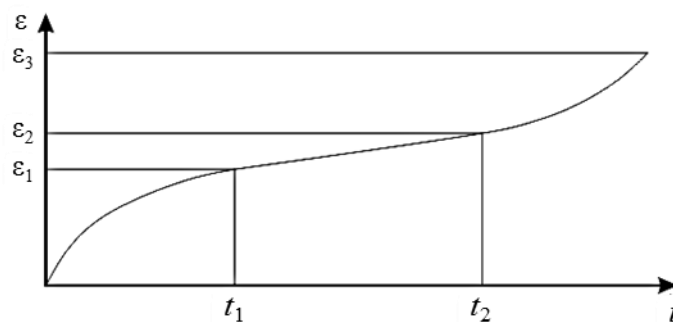


Рис. 15. Фазы ползучести – первая ($0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$), вторая ($\varepsilon_1 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_2$) и третья ($\varepsilon_2 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_3$)

Расслоение композиционного материала в результате действия усилий поперечного сдвига и растяжения может быть смоделировано в компьютерной программе ANSYS Composite PrePPos исходя из величины межслойных касательных напряжений. Для предсказания прочности в программе ANSYS Composite PrePPos используют критерии максимальных напряжений и деформаций, Цая–Бу, Цая–Хилла, Хашина, критерий LaRC, критерии Кунце и Пака.

Заключения

Рассмотренные модели можно разделить на критерии:

- по предельным значениям – наиболее простые, не требующие сложных вычислений или проведения дополнительных экспериментальных исследований;
- по объединенным значениям – объединяющие значения компонент тензора напряжений в общее, легко анализируемое полиномиальное уравнение;
- по виду разрушения – наиболее сложные, кусочно-заданные функции, рассматривающие различные виды разрушения отдельно [84].

В расчетной практике наиболее распространенными являются критерии максимальных напряжений Цая–Хилла, Цая–Бу и Хоффмана. Эти критерии используются в большинстве конечно-элементных программных комплексов как стандартные средства оценки прочности композиционных материалов и конструкций. В плане их практического применения следует отметить одну немаловажную деталь. Как правило, в большинстве случаев они дают оценку прочности матрицы. В то же время, например, в практике самолетостроения при нагрузках выше эксплуатационных допускаются местные разрушения элементов конструкции, не приводящие к исчерпанию ее несущей способности вплоть до расчетных нагрузок. Поэтому учет деградации свойств композита, вызванный частичным разрушением матрицы, является актуальной задачей. Именно этим обстоятельством объясняется в настоящее время повышенный интерес к критериям с раздельной оценкой прочности матрицы и волокна, таким как критерий Пака и методики учета деградации характеристик композита при нагружении [57].

На основании обзора отечественной и зарубежной научно-технической литературы можно сделать вывод о существовании множества различных математических моделей и подходов для определения прочности композиционных материалов, расчета конструкций и изделий из них. Однако для исследования композиционных материалов неоднородной структуры классические модели расчета прочности не применимы. Наибольшее распространение в области исследований композиционных материалов имеют феноменологически-статистические подходы, основанные на аппроксимации экспериментальных данных при простейших испытаниях материала. Для того чтобы определить наиболее эффективные критерии, необходимо проанализировать применимость каждого критерия для используемого материала и найти значения предельной нагрузки при исследовании прочности конструкции.

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. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // *Научно-технические проблемы освоения Арктики*. М.: Наука, 2015. С. 275–285.
4. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Коэффициент Пуассона и пуассонова сила // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №4 (53). С. 79–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-79-86.
5. Ерасов В.С., Автаев В.В., Орешко Е.И., Яковлев Н.О. Преимущества «жесткого» нагружения при испытаниях на статическое и повторно-статическое растяжение // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №9 (69). Ст. 10. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-92-104.
6. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Деформация и разрушение как процессы изменения объема, площади поверхности и линейных размеров в нагружаемых телах // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №8 (44). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-11-11.
7. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Площадь свободной поверхности как критерий хрупкого разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 69–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-69-79.
8. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Силовой, деформационный и энергетический критерии разрушения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №10 (58). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-11-11.
9. Ерасов В.С., Орешко Е.И., Луценко А.Н. Образование новых поверхностей в твердом теле на стадиях упругой и пластической деформаций, начала и развития разрушения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2018. №2 (62). Ст. 12. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-12-12.
10. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Причины зависимости механических характеристик трещиностойкости материала от размеров образца // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №3 (52). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-56-64.
11. Степин П.А. Сопротивление материалов: учеб. М.: Высшая школа, 1988. 367 с.
12. Александров А.В., Потапов В.Д., Державин Б.П. Сопротивление материалов. М.: Высшая школа, 2003. 561 с.
13. Тарануха Н.А. Теория упругости: учеб. пособие. Хабаровск: Хабаровский политех. ин-т, 1992. 87 с.
14. Ottozen N.S. A Failure Criterion for Concrete // *Journal of the Engineering Mechanics Division ASCE*. 1977. Vol. 103. NEM4. P. 527–535.
15. Лебедев А.А., Ковальчук Б.И., Гигиняк Ф.Ф., Ламашевский В.П. Механические свойства конструкционных материалов при сложном напряженном состоянии. Киев: Ин Юре, 2003. 540 с.
16. Westergaard H.M. Plastic state of stress around a deep well // *Journal of the Boston Society of Civil Engineers Section*, 1940. Vol. 27. No. 1. P. 1–5.
17. Филоненко-Бородич М.М. Об условиях прочности материалов, обладающих различным сопротивлением растяжению и сжатию // *Инженерный сборник*. 1954. Вып. 19. С. 36–48.
18. Писаренко Г.С., Лебедев А.А. Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии. Киев: Наукова думка, 1976. 416 с.
19. Balan T.A., Spacone E., Kwon M. 3D hypoplastic model for cyclic analysis of concrete structures // *Engineering Structures*. Elsevier, 2001. No. 23. P. 333–342.
20. Клованич С.Ф., Безушко Д.И. Метод конечных элементов в расчетах пространственных железобетонных конструкций. Одесса: Изд-во ОНМУ, 2009. 89 с.

21. Казаринов Ю.И. Прочность элементов конструкций с вырезами и повреждениями: монография. Тюмень: ТИУ, 2017. С. 94–95.
22. Попов А.А., Хатунцев А.А., Шашков И.Г., Кочетков А.В. Пространственный деформационный нелинейный расчет железобетонных изгибаемых конструкций методом конечных элементов // Научное обозрение: Интернет-журнал, 2013. №5. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/prostranstvennyy-deformatsionnyy-nelineyny-raschet-zhelezobetonnyh-izgibaemyh-konstruktsiy-metodom-konechnykh-elementov> (дата обращения: 25.08.2019).
23. Warnke K.J., Warnke E.P. Constitutive model for the triaxial behavior of concrete // Seminar of concrete structures subjected to triaxial stresses. Dergamo, 1974. Vol. 19. P. 3–11.
24. Drucker D.C., Prager W. Soil mechanics and plastic analysis for limit design // Quarterly of Applied Mathematics. 1952. No. 2. P. 157–165.
25. Bazant Z.P., Cedolin L. Fracture mechanics of reinforced concrete // Journal of the Engineering Mechanics Division ASCE. 1980. Vol. 106. P. 1287–1306.
26. Charles B., Norris C.B. Strength of orthotropic materials subjected to combined stresses. Forest Products Laboratory Report, 1962. P. 41.
27. Tsai S.W., Wu E.M. A General Theory of Strength for Anisotropic Materials // Journal of Composite Materials. 1971. No. 5 (1). P. 58–80. DOI: 10.1177/002199837100500106.
28. Тарнопольский Ю.М., Кинцис Т.Я. Методы статических испытаний армированных пластиков. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 262 с.
29. Hankinson R.L. Investigation of crushing strength of spruce at varying angles of grain // Air Force Information Circular. 1921. No. 259. P. 130.
30. Тарнопольский Ю.М., Скудра А.М. Конструкционная прочность и деформативность стеклопластиков. Рига: Зинатне, 1966. 266 с.
31. Клованич С.Ф., Карпенко С.Н. О расчете пространственных железобетонных конструкций методом конечных элементов // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: сб. тр. Международной научно-практической конференции. Ростов-н/Д, 2000. С.179–184.
32. Карпенко Н.И., Мухамедиев Т.А., Петров А.Н. Исходные и трансформированные диаграммы деформирования бетона и арматуры // Напряженно-деформированное состояние бетонных и железобетонных конструкций. М.: НИИЖБ, 1986. С. 7–25.
33. Карпенко Н.И. Общие модели механики железобетона. М.: Стройиздат, 1996. 416 с.
34. Дзюба В.А., Глушакова Ю.С. Применение составной функции диаграммы сжатого бетона для деформационной оценки конструкций // Ученые записки КНАГТУ. Сер.: Науки о природе и технике. 2014. Т. II. №1 (18). С. 109–114.
35. Тарануха Н.А., Васильев А.С. Численное моделирование поведения сложных композитных конструкций в области их предельных состояний // Наука. Инновации. Техника и технологии: проблемы, достижения и перспективы: материалы Междунар. научн.-практ. конф. (Комсомольск-на-Амуре, 12–16 мая 2015 г.). Комсомольск-на-Амуре: КНАГТУ, 2015. С. 96–99.
36. Грезин В.М. Исследование прочности и деформативности стеклопластика АГ-4С при кратковременных и длительных нагрузках // Труды Воронежского инженерно-строительного института. 1967. №13. Вып. 2. С. 3–8.
37. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Ястребов А.С. Прогнозирование прочностных и деформационных характеристик материалов при испытаниях на растяжение и ползучесть // Материаловедение. 2019. №1. С. 3–9.
38. Тарануха Н.А., Васильев А.С. Численное исследование предельной несущей способности конструкций из композитных материалов // Морские интеллектуальные технологии. Сер.: Кораблестроение, информатика, вычислительная техника и управление. 2015. Т. 2. №3 (29). С. 27–32.
39. Тарануха Н.А., Васильев А.С. Алгоритмы и модели при численном проектировании композитных сред на заданные характеристики для морских сооружений // Ученые записки КНАГТУ. Сер.: Науки о природе и технике. 2015. Т. I. №1 (21). С. 81–86.
40. Bazant Z.P., Oh B.H. Crack band theory for fracture of concrete // Materials and structures. 1983. Vol. 16. P. 155–176.
41. Lin C.S., Scordelis A.C. Nonlinear analysis of RC shells of general form // Journal of structural division. 1975. Vol. 101. No. ST3. P. 523–538.

42. Vasilyev A.S., Taranukha N.A. Algorithms and numerical model for the research of limit state of structures of composite materials // The 29th Asia-Pacific Technical Exchange and Advisory Meeting on Marine Structures (TEAM-2015). Vladivostok, 2015. P. 29–34.
43. Laws N. A note on interaction energies associated with cracks in anisotropic solids // Philosophical Magazine. 1977. No. 36 (2). P. 367–372. DOI: 10.1080/14786437708244940.
44. Pinho S., Davila C., Camanho P. et al. Failure models and criteria for FRP under in-plane or three-dimensional stress states including shear non-linearity. NASA, 2005. P. 61.
45. Davila C., Navin J. Failure Criteria for FRP Laminates in Plane-Stress / NASA Langley Research Center. 2003. P. 28.
46. Тышкевич В.Н. Выбор критериев прочности для труб из армированных пластиков // Известия ВолГТУ. 2011. №5 (78). С. 76–79.
47. Карпов В.В., Семенов А.А. Критерии прочности для тонкостенных ортотропных оболочек. Ч. 1: Анализ основных критериев прочности изотропных и ортотропных материалов // Вестник гражданских инженеров. 2014. №6 (47). С. 43–51.
48. Алиев М.М., Байбутова М.М. Критерии кратковременной прочности анизотропных материалов и применение их для решения задач предельного равновесия // Вестник СамГУ. Естественная серия. 2007. №6 (56). С. 22–29.
49. Structural Materials Handbook. ESA Publications Division, 1994. Vol. 1. 564 p.
50. Sullins R.T. Manual for Structural Stability Analysis of Sandwich Plates and Shells. CR-145. NASA. 1969. P. 9–15.
51. Судзуки Н., Аракава Т., Ямаура Т., Какихара С., Муроака Р. Применение труб с высокой деформационной способностью при изготовлении методом холодного изгиба криволинейных отводов с большим углом // Газовая промышленность. 2007. Спецвыпуск №4 (762). С. 66–71.
52. Муйземнек А.Ю., Карташова Е.Д. Механика деформирования и разрушения полимерных слоистых композиционных материалов: учеб. пособие. Пенза: Изд-во ПГУ, 2017 С. 39–42.
53. Гольденблат И.И., Копнов В.А. Критерии прочности и пластичности конструкционных материалов. М.: Машиностроение, 1968. 192 с.
54. Маковенко С.Я. О взаимности компонент тензоров прочности некоторых теорий прочности анизотропных материалов // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2005. №1. С. 65–70.
55. Васильев В.В. Механика конструкций из композиционных материалов. М.: Машиностроение, 1988. 272 с.
56. Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. Композиционные материалы: справ. М.: Машиностроение, 1990. 272 с.
57. Гришин В.И., Дзюба А.С., Дударьков Ю.И. Прочность и устойчивость элементов и соединений авиационных конструкций из композитов. М.: Изд-во физ.-матем. лит., 2013. 272 с.
58. Abrate S. Criteria for yielding or failure of cellular materials // Journal of Sandwich Structures and Materials. 2008. Vol. 10. P. 5–51.
59. Daniel L.M., Ishai O. Engineering Mechanics of Composite materials. Oxford: Oxford University Press, 1994. 432 p.
60. Башаров Е.А., Ерков А.П. Метод расчета многослойного пакета из полимерного композиционного материала с учетом выбора критерия прочности // Полет. 2018. №6. С. 39–53.
61. Puck A. Festigkeitsberechnung an Glasfaser/Kunststoff-Laminaten bei zusammengesetzter Beanspruchung // Kunststoffe. 1969. Vol. 59. No. 11. P. 780–787.
62. Knops M. Analysis of Failure in Fiber Polymer Laminates. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008. 205 p. DOI:10.1007/978-3-540-75765-8.
63. Gdoutos E.E., Daniel I.M., Wang K.A. Multiaxial characterization and modeling of a PVC cellular foam // Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2001. Vol. 14. P. 365–373.
64. Puck A., Kopp J., Knops M. Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models // Computer Science Technology. 2002. Vol. 62. P. 1633–1662.
65. Puck A., Kopp J., Knops M. Guidelines for the determination of the parameters in Puck's action plane strength criterion // Computer Science Technology. 2002. Vol. 62. P. 371–378.

66. Белов А.В., Неумоина Н.Г. Об использовании обобщенного критерия прочности Писаренко–Лебедева в расчетах на прочность при неизотермических процессах нагружения // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. №9–2. С. 8–10.
67. Писаренко Г.С., Лебедев А.А. Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии. Киев: Наукова думка, 1976. 415 с.
68. Лебедев А.А. Развитие теорий прочности в механике материалов // Проблемы прочности. 2010. №5. С. 127–146.
69. Карпов Я.С., Ставиченко В.Г. Исследование и анализ способов удовлетворения критериям прочности слоистого композиционного материала // Авиационно-космическая техника и технология. 2004. Вып. 1. С. 3–10.
70. Карпов Я.С., Ставиченко В.Г. Сравнительный анализ подходов к оценке прочности слоистых композиционных материалов // Проблемы прочности. 2008. №4. С. 36–42.
71. Боровков А.И. Возможности системы конечно-элементного моделирования ANSYS/LS-DYNA // Сб. материалов I Междунар. конф. пользователей программного обеспечения ANSYS E. M.: EMT–ANSYS-центр, 2003. С. 128–136.
72. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Орешко Е.И. Экспериментально-теоретическое обоснование выбора метода и имплантатов для устранения воронкообразной деформации грудной клетки // Научные труды (Вестник МАТИ). 2012. №19 (91). С. 331–336.
73. Гусев Д.Е., Коллеров М.Ю., Рудаков С.С., Королев П.А., Орешко Е.И. Оценка биомеханической совместимости имплантируемых опорных пластин из сплавов на основе титана и никелида титана методом компьютерного моделирования // Титан. 2011. №3 (33). С. 39–44.
74. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Лашов О.А., Подживотов Н.Ю., Качан Д.В. Численное исследование несущей способности слоистого материала // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. №3. С. 16–21.
75. Димитриенко Ю.И., Луценко А.Н., Губарева Е.А., Орешко Е.И., Базылева О.А., Сборщиков С.В. Расчет механических характеристик жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе никеля методом многомасштабного моделирования // Авиационные материалы и технологии. 2016. №3 (42). С. 33–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-33-48.
76. Гриневич Д.В., Яковлев Н.О., Славин А.В. Критерии разрушения композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №7 (79). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
77. Кравчук А.С., Смалюк А.Ф., Кравчук А.И. Электронная библиотека механики и физики. Лекции по ANSYS с примерами решения задач: метод. пособие в 5 ч. Минск, 2013. Ч. 4. 118 с.
78. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Луценко А.Н. Критические напряжения потери устойчивости в гибридных слоистых пластинах // Материаловедение. 2016. №11. С. 17–21.
79. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Луценко А.Н., Терентьев В.Ф., Слизов А.К. Построение диаграмм деформирования в трехмерном пространстве σ – ϵ – t // Авиационные материалы и технологии. 2017. №1 (46). С. 61–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-61-68.
80. Antipov V.V., Oreshko E.I., Erasov V.S., Serebrennikova N.Y. Hybrid laminates for application in north conditions // Mechanics of Composite Materials. 2016. Vol. 24. P. 1–12.
81. Browell R., Lin G. The Power of Nonlinear Materials Capability, Part 1 and 2 on modeling materials with nonlinear characteristics // ANSYS Solutions. 2000. Vol. 2. No. 1. P. 8–10.
82. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Лашов О.А., Подживотов Н.Ю., Качан Д.В. Расчет напряжений в слоистом материале // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №10 (70). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 25.08.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-93-106.
83. Коллеров М.Ю., Усиков В.Д., Куфтов В.С., Гусев Д.Е., Орешко Е.И. Медико-техническое обоснование использования титановых сплавов в имплантируемых конструкциях для стабилизации позвоночника // Титан. 2013. №1 (40). С. 39–45.
84. Васильев А.С. Математическое моделирование и численное исследование композитных материалов в области предельной прочности: дис. ... канд. техн. наук. Комсомольск-на-Амуре, 2016. 165 с.

РЕШЕНИЕ**IV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ
И КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ»
(в рамках МАКС-2019)**

26 августа 2019 г.

ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

В работе IV Всероссийской научно-технической конференции «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники» (далее – Конференция), проведенной ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ в рамках Международного авиационно-космического салона «МАКС-2019», приняли участие представители российских научно-исследовательских институтов, высших образовательных учреждений, ведущих предприятий и организаций, занимающиеся проблемами материаловедения и развитием методов исследований и испытаний.

На Конференции были заслушаны доклады по следующим тематическим направлениям:

- композиционные материалы (в том числе интеллектуальные);
- алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности;
- жаропрочные интерметаллидные материалы на основе титана и никеля;
- технологии сварки и пайки конструкционных материалов;
- методы неразрушающего контроля;
- сотрудничество ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ с отечественными инновационными территориальными кластерами авиа- и двигателестроения;
- развитие государственно-частного партнерства с предприятиями металлургии и химической промышленности;
- развитие аддитивных технологий.

После обмена мнениями по тематике Конференции ее участники приняли решение:

1. Отметить важность решения приоритетных задач, изложенных в актуализированных «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» для модернизации и развития авиационно-космического комплекса и создания перспективных изделий авиационной и ракетно-космической техники.

2. На основании многолетней отечественной и зарубежной практики отметить, что более 80% инновационных разработок в ведущих отраслях промышленности базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства. Поэтому целесообразно при создании перспективных изделий авиационной и ракетно-космической техники предусмотреть использование не менее 30% новых материалов и технологий.

3. Отметить необходимость отработки следующих механизмов достижения приоритетов технологического развития авиационной и ракетно-космической промышленности: межотраслевая и вневедомственная координация, управление и обеспечение целевого и системного финансирования; проведение независимой и многофакторной экспертизы проектов; система кадрового и материально-технического обеспечения.

Решение данных проблем возможно с помощью нового механизма развития высокотехнологичных отраслей при поддержке Правительства Российской Федерации.

В рамках направления «Технологии создания новых материалов и веществ» следует поддерживать приоритетную реализацию проектов по созданию:

- термо- и теплостойких полимерных композиционных материалов на основе полиимидных смол;
- синтезированных материалов для установок селективного лазерного синтеза отечественного производства;
- металлических и полимерных композиционных материалов нового поколения;
- цифровой базы данных специальных механических, теплофизических и термических характеристик материалов, моделей, методов и методик вычислительного материаловедения для расчета и прогнозирования свойств конструкций в интересах создания интегрированной информационной системы проектирования перспективных изделий;
- сверхлегких алюминий-литиевых сплавов нового поколения и высокотехнологичных методов создания неразъемных соединений полуфабрикатов из них лазерной, гибридной сваркой и сваркой трением с перемешиванием для изделий ракетно-космической техники;
- аддитивных и литейных технологий изготовления крупногабаритных полуфабрикатов и деталей горячей части перспективных газотурбинных установок высокой мощности (более 100 МВт) из отечественных материалов нового поколения;
- дискретных и непрерывных волокон на основе тугоплавких оксидов и карбида кремния, волокон бора с последующей организацией их промышленного производства;
- высокотемпературных волокнистых и дисперсно-упрочненных композиционных материалов на керамической и металлической матрицах и теплозащиты для ВСЛА с последующей организацией их производства;
- полимерных связующих и комплекса полимерных материалов на их основе для применения при изготовлении корпусов герметичных обитаемых отсеков.

4. Отметить необходимость более активного вовлечения предприятий оборонной промышленности в кооперации между субъектами инновационной системы, бизнеса, промышленности, образования для решения приоритетных задач (в том числе социально-экономического развития регионов), что в свою очередь откроет возможность выхода оборонных предприятий на гражданские рынки. Мероприятия по диверсификации предприятий ОПК целесообразно предусмотреть в рамках национального проекта «Наука».

5. Отметить высокий научный уровень представленных докладов. По итогам работы Конференции подготовить и издать сборник научных статей в качестве специального выпуска научно-технического журнала «Авиационные материалы и технологии».

6. Выразить признательность руководству ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ и партнерам конференции за ее организацию и проведение.

Организационному комитету подготовить обращение в соответствии с данным решением в федеральные органы исполнительной власти. По мнению участников Конференции, решение указанных задач будет способствовать осуществлению крупных перспективных государственных проектов, в числе которых: обеспечение и укрепление национальной безопасности Российской Федерации; повышение уровня благосостояния населения; развитие инновационных отраслей экономики и промышленности; сокращение импортозависимости отечественных разработчиков и производителей.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками Конференции.

РЕШЕНИЕ

**ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТАЛИ ДЛЯ АЭРОКОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ
И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА»**

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

В работе Всероссийской научно-технической конференции «Высокопрочные стали для аэрокосмической техники и технологии их производства» (далее – Конференция) приняли участие представители предприятий металлургической отрасли, занимающихся разработкой, производством и применением высокопрочных сталей, а также специалисты научно-исследовательских институтов и учреждений высшего профессионального образования.

На Конференции рассмотрены результаты исследований в области инновационных технологий производства высокопрочных, конструкционных и коррозионностойких сталей, в том числе сталей со сверхравновесным содержанием азота и подшипниковых сталей, способы получения из них полуфабрикатов методом горячего и холодного деформирования, инновационные разработки в области термической и химико-термической обработки сталей, а также технологии и оборудование для контроля их качества.

Участники Конференции отметили, что создание перспективных изделий авиационной и космической техники с улучшенными тактико-техническими характеристиками невозможно без применения материалов нового поколения и технологий их переработки, включая новые инновационные ресурсосберегающие технологии. Разработка данных технологий осуществляется в рамках актуализированных «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» согласно Дорожной карте научно-технического развития по направлению авиационных материалов.

После обмена мнениями по тематике Конференции ее участники приняли решение:

1. Отметить соответствие тематики и результатов исследований, представленных в докладах, приоритетным задачам актуализированных «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» и мероприятиям Дорожной карты научно-технического развития по направлению авиационных материалов.

2. Считать приоритетными задачи разработки новых высокопрочных конструкционных и коррозионностойких сталей для повышения эксплуатационных характеристик модернизируемых и вновь создаваемых образцов аэрокосмической техники.

3. Признать, что для решения указанных задач необходимо следующее:

– разработка новых марок подшипниковых сталей, в том числе с целью выполнения программ по импортозамещению материалов в изделиях аэрокосмической техники;

– развитие направления разработки и внедрения в производство объемно-упрочняемых, дисперсно-упрочняемых и мартенситостареющих высокопрочных конструкционных сталей, а также азотистых коррозионностойких сталей, в том числе со сверхравновесным содержанием азота, технологий их получения;

- развитие высокоэффективных экологически чистых технологических процессов вакуумной термической и химико-термической обработки деталей;
- технологическое перевооружение предприятий металлургической отрасли, основанное на разработке и внедрении высокопроизводительного отечественного оборудования;
- освоение перспективных и усовершенствование существующих технологий обработки давлением на предприятиях металлургической и машиностроительной отраслей промышленности с использованием методов компьютерного моделирования;
- разработка отечественного специализированного оборудования для проведения термической обработки и неразрушающего контроля крупногабаритных деталей авиакосмической техники, в частности для изготовления крупногабаритных валов ГТД;
- для широкого внедрения в производство сталей со сверхравновесным содержанием азота необходимо проектирование, изготовление и внедрение на предприятиях металлургической отрасли отечественного крупнотоннажного оборудования для электрошлакового переплава под избыточным давлением азота.

4. Отметить высокий научный уровень представленных докладов. Выразить признательность руководству ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ и партнерам конференции «Высокопрочные стали для авиакосмической техники и технологии их производства» за ее организацию и проведение.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками Конференции.