

УДК 669.245

Н.А. Кузьмина¹, Н.В. Петрушин¹, Е.М. Висик¹, Н.Н. Еремин², С.А. Наприенко¹**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛАУЭ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦА НИКЕЛЕВОГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА, РАЗРУШЕННОГО В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-3-12

Проведено исследование структуры монокристаллического образца никелевого жаропрочного сплава, хрупко разрушенного при механической обработке резанием. Исследование проводилось методами рентгеновской дифрактометрии – «качания» и Лауэ. Показаны возможности метода Лауэ для исследований локальных дефектов различного происхождения. На основании полученных данных сделано предположение о рекристаллизационной природе структурных дефектов в монокристалле никелевого жаропрочного сплава; дана оценка упругих свойств монокристалла.

Ключевые слова: метод Лауэ, монокристалл, кристаллографическая ориентация, разориентация субзерен, рентгеновская дифракция, дефекты структуры, монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов, рекристаллизация.

N.A. Kuzmina¹, N.V. Petrushin¹, E.M. Visik¹, N.N. Eremin², S.A. Naprienko¹**APPLICATION OF THE LAUE METHOD TO STUDY THE STRUCTURE OF A NICKEL HEAT-RESISTANT ALLOY SAMPLE DESTROYED DURING MECHANICAL PROCESSING**

A study of the structure of a single-crystal sample of a nickel heat-resistant alloy, brittle destroyed by mechanical cutting. The study was carried out using x-ray diffractometry – «swing» and the Laue method. The possibilities of the Laue method for studying local defects of various origin are shown. Based on the obtained data, an assumption is made about the recrystallization nature of structural defects in a single crystal of a nickel heat-resistant alloy; the elastic properties of the single crystal are estimated.

Keywords: Laue method, single crystal, crystallographic orientation, subgrain misorientation, x-ray diffraction, structure defects, single crystals of nickel heat-resistant alloys, recrystallization.

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» [Federal State Budget Educational Institution of Higher Education M.V. Lomonosov Moscow State University]; e-mail: info@rector.msu.ru

Введение

К качеству современных конструкционных материалов предъявляются высокие требования. Поскольку в материале структура определяет свойства, то на всех этапах производства необходим контроль качества структуры, диагностика структурных дефектов и причин их возникновения для принятия мер, направленных на исключение дефектов. Структурные исследования проводятся как на этапе создания и испытаний материала, так и в период эксплуатации детали в конструкции с целью ремонта для продления ресурса или утилизации.

В полной мере это касается и жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), применяемых для изготовления ответственных деталей газотурбинных двигателей (ГТД), работающих в условиях агрессивной среды сгорающего топлива, высоких температур и действия растягивающих напряжений [1].

Разработка составов современных безуглеродистых ЖНС, предназначенных для литья монокристаллических лопаток ГТД, направлена, как правило, на повышение их длительной прочности и температурной работоспособности [2–6].

Микроструктура и фазовый состав безуглеродистых ЖНС в готовых монокристаллических лопатках формируется при многоступенчатой термической обработке, включающей высокотемпературную гомогенизацию при температуре выше температуры γ' -солвус с последующим охлаждением с высокой скоростью и двухступенчатое старение. В результате на микроскопическом уровне микроструктура монокристаллов этого класса ЖНС представлена только двумя фазами с близкими кристаллографическими параметрами: упрочняющей кубической γ' -фазой с примитивной кубической решеткой (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, структурный тип Cu_3Au , $a=0,357$ нм) и неупорядоченной γ -матрицей, т. е. твердым раствором со структурой γ -Ni (с границентрированной кубической (ГЦК) решеткой ($Fm\bar{3}m$, структурный тип Cu , $a=0,352$ нм) [6].

Хотя монокристаллы ЖНС не обладают совершенной структурой, так как имеют дендритное строение, – их структура может быть фрагментирована. Как и для всех монокристаллов, для ЖНС также характерна анизотропия механических свойств в зависимости от кристаллографического направления структуры [7, 8].

Для безуглеродистых ЖНС существуют ограничения по наличию дефектов в структуре монокристаллической отливки. Дефекты структуры, нарушающие монокристалличность и увеличивающие угол отклонения заданного кристаллографического направления от оси Z изделия, могут стать причиной снижения ресурса лопатки и даже ее разрушения. Дефекты могут иметь различное происхождение [7, 9]:

- р-ровые, полученные в процессе кристаллизации сплава, связанные с макроскопически неплоским фронтом кристаллизации, дефектами формы, посторонними включениями и т. д.;

- на последующих операциях – вследствие рекристаллизации в процессе высокотемпературной (>1300 °C) гомогенизации – как результат повышенных литейных напряжений либо поверхностного наклепа.

Полученные монокристаллические отливки лопаток подвергаются 100% контролю после травления на наличие дефектов структуры. Визуально годные монокристаллические отливки направляются на определение отклонения от заданной кристаллографической ориентации (КГО) монокристалла. С этой целью применяют рентгеновские методы для определения точных характеристик структуры [10–13]. В производственной практике наиболее распространенным рентгеновским методом определения угла осевого (аксиального) отклонения оси Z отливок ЖНС от заданного кристаллографического направления структуры является метод рентгеновской дифрактометрии – «качания». Другой рентгеновский метод Лауэ позволяет определить угол отклонения оси Z образца не только относительно одного заданного кристаллографического направления $[001]$, но и относительно других направлений структуры – $[111]$ и $[011]$. Такое измерение можно провести в любой точке отливки ЖНС, а также с помощью специализированной программы рассчитать угол разориентации между отдельными блоками субструктуры [14–16].

Цель данной статьи – исследование дефектов структуры монокристаллического образца из ЖНС, хрупко разрушенного на этапе механической обработки резанием. Хрупкое разрушение – наиболее опасный вид разрушения, происходящий катастрофически быстро под влиянием сравнительно низких напряжений. Поэтому исследования,

направленные на выяснение условий и причин хрупкого разрушения монокристаллов ЖНС, весьма актуальны.

Материалы и методы

Исследование проводили на цилиндрической отливке (длина 70 мм, диаметр 15 мм) из безуглеродистого ЖНС, полученной методом монокристаллического литья, признанной годной по структуре и прошедшей термическую обработку, включающую вакуумную ступенчатую гомогенизацию при температуре выше температуры солвус γ' -фазы (1295 °C) и старение при 1000 °C. Из отливки с помощью механической обработки резанием изготовлен стандартный образец для испытаний. При механическом вытачивании отливки образец сломался, что и привело к поиску причин преждевременного разрушения образца, еще до начала испытаний.

Для проведения металлографических исследований отливку образца подвергали химическому травлению в смеси концентрированной соляной кислоты и перекиси водорода для выявления макроструктуры.

Исследование с помощью рентгеновской дифрактометрии проводили методами «качания» и Лауэ. Съемку структуры образца методом «качания» осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием гониометрической приставки ГП-13, а съемку дифрактограмм выполняли в монохроматическом $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в диапазоне углов $\omega = (\theta_{(004)} - 59^\circ) \dots (\theta_{(004)} + 59^\circ)$. Сканирование осуществляли при постоянном угле дифракции $2\theta_{(004)} = 118,3$ градуса и непрерывном быстром вращении образца. Площадь облучения составляла 113 мм² при размере стандартных щелей дифрактометра 1×12 мм. Рентгеноструктурный анализ кривых «качания» и расчет величины аксиального отклонения Δ от заданного кристаллографического направления (КГО) проводили с использованием компьютерной программы GLRDIF.

При съемке методом Лауэ на рентгеновской установке ПРДУ неподвижный образец облучали полихроматическим пучком острофокусной рентгеновской трубки при площади облучения 0,4 мм². При регистрации дифракционных картин (лауэграмм) в различных точках, перемещение исследуемого образца относительно источника рентгеновского излучения производили строго поступательно вдоль осей X и Y.

Наряду с углом аксиального отклонения $\Delta\text{КГО}_{001}$ метод Лауэ позволяет получить «точку в треугольнике», т. е. положение нормали к исследуемой точке поверхности образца относительно основных кристаллографических направлений структуры. Метод позволяет исследовать изменение структурных характеристик в отливке в интересующих направлениях: роста – от центра к краю, а также исследовать локальные дефекты структуры в любом месте поверхности отливки ЖНС, получая дифракционную картину (лауэграмму) для каждой точки [17].

Лауэграммы регистрировали с помощью пластины с фотостимулируемым люминофором, а затем для визуализации переводили в цифровой формат на сканере высокого разрешения Digora optime.

Обработку полученных изображений дифракционной картины кубического кристалла проводили в автоматическом режиме с помощью программы KROS [18, 19] путем совмещения экспериментального изображения с фрагментом стандартной сферической проекции кубической решетки. Определяли координаты положения нормали (первичного пучка) к поверхности образца в стандартном сферическом треугольнике.

Результаты и обсуждение

Хрупкое разрушение отливки образца ЖНС произошло при комнатной температуре во время механической обработки резанием, при которой он находился под нагрузкой в токарном станке, где происходило сжатие в продольном направлении

и изгиб в поперечном направлении при постоянном вращении. При разрушении образца дальнейшая механическая обработка прекратилась, что позволило определить точку начала разрушения (рис. 1).



Рис. 1. Литая заготовка для изготовления образца для механических испытаний, разрушенная при механической обработке

При визуальном контроле боковой и торцевых поверхностей, протравленных на макроструктуру, какие-либо границы ростовых блоков не обнаружены, т. е. отливка выглядела как монокристаллическая.

Исследование торцевых поверхностей образца. При сравнении рисунка дендритной структуры торцевых поверхностей (рис. 2) видно, что главные оси дендритов имеют разное осевое отклонение в начале (рис. 2, а) и в конце (рис. 2, б) роста образца.

Методом «качания» на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 определили угол аксиального отклонения монокристалла от кристаллографической ориентации [001] ($\Delta\text{КГО}_{001}$) структуры образца на торцах: 4 градуса в начале роста и 34 градуса в конце роста (рис. 1). При измерении угла отклонения $\Delta\text{КГО}_{001}$ методом Лауэ получены аналогичные величины: 4 и 33 градуса соответственно.

Исследование методом Лауэ. Сравнение результатов съемки торцевых поверхностей показывает, что на торце образца с $\Delta\text{КГО}_{001}=4$ градуса совмещаются ось Z образца, направление сжатия и заданное кристаллографическое направление [001] с небольшим (т. е. <10 градусов), около 4 градусов отклонением, в то время как на торце образца с $\Delta\text{КГО}_{001}=34$ градуса совмещаются ось Z образца, направление сжатия и кристаллографическое направление в центре сферического треугольника. В данном образце наблюдается очень сильное изменение $\Delta\text{КГО}$ дендритной структуры. Если предположить ростовую природу данного дефекта, то он может быть связан с нарушением симметричности теплового потока и искривлением фронта роста кристалла. В зависимости от условий в процессе роста, характер изменения угла аксиального отклонения монокристалла может быть монотонным или резким.

Кроме значительного увеличения угла разориентации при исследовании торцевых поверхностей, можно отметить, что рефлексы в верхней части более узкие, что свидетельствует о более совершенной структуре кристалла. На практике, в условиях направленной кристаллизации по затравочной технологии, более совершенная структура характерна для нижней части слитка, близкой к затравке, передающей структуру кристаллу ЖНС. По мере роста от затравки, как правило, дифракционные отражения становятся более широкими, т. е. увеличивается разброс значений отклонения $\Delta\text{КГО}$ отдельных дендритов от заданного в начале роста направления. Именно поэтому к качеству структуры затравок предъявляются более высокие требования: если для отливки ЖНС допустимое отклонение $\Delta\text{КГО}$ не более 10 градусов, то $\Delta\text{КГО}$ затравки должно быть не более 5 градусов.

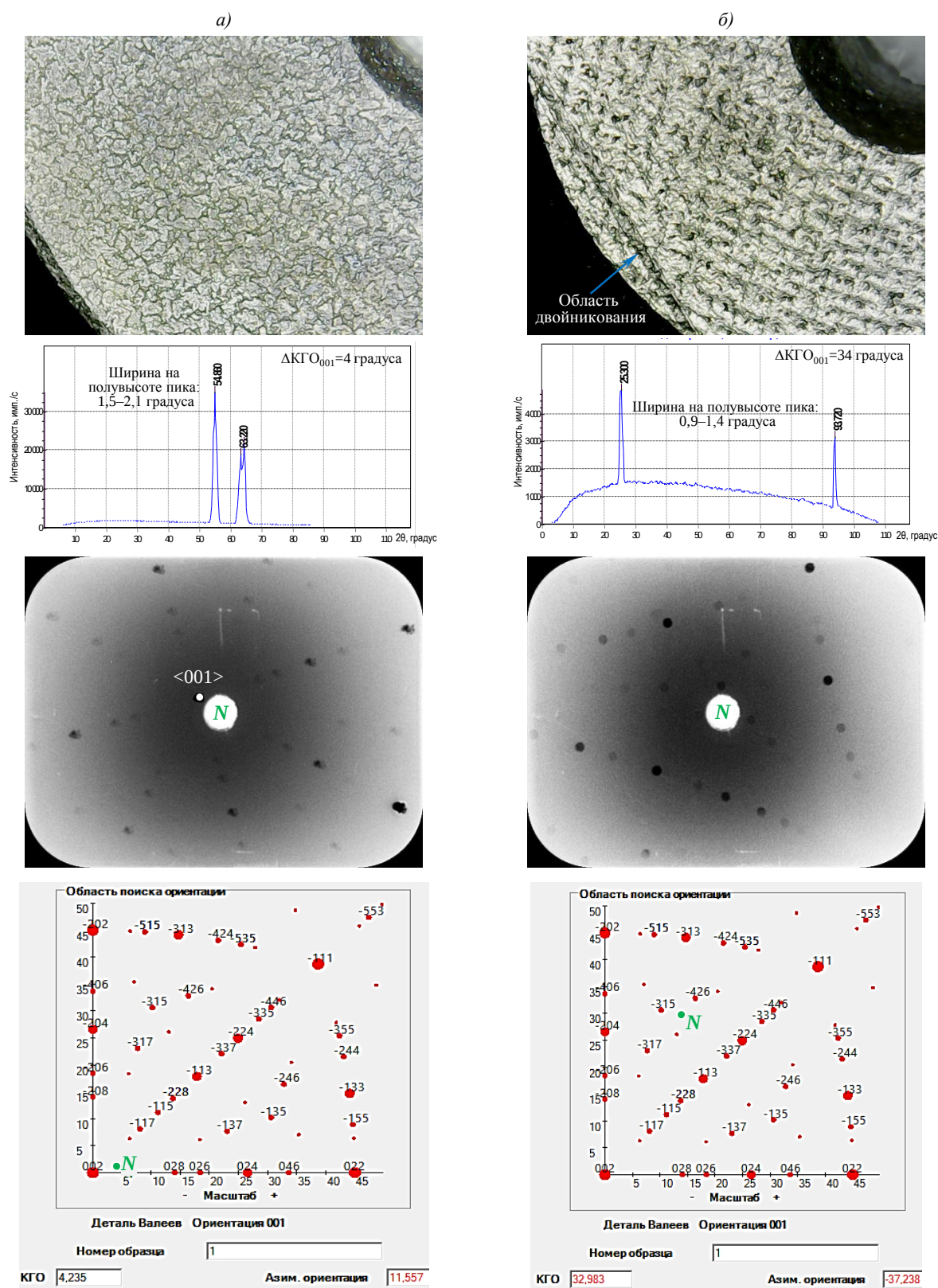


Рис. 2. Вид дендритной структуры протравленных торцевых поверхностей образца, соответствующие им кривые «качания» и рассчитанные по ним значения угла аксиального отклонения направления роста от заданной КГО лауэграммы. Положение точки выхода нормали к поверхности образца (N) на сферическом треугольнике (сетка гномостереографических проекций для кубической системы)

Полученные методом Лауэ данные о положении оси Z образца относительно основных кристаллографических направлений структуры (положение в сферическом треугольнике) позволили приблизительно оценить анизотропию свойств материала при комнатной температуре, используя опубликованные экспериментальные данные для никелевых сплавов [7, 20, 21]. Так, при комнатной температуре при изменении отклонения оси Z образца от кристаллографического направления $\langle 001 \rangle$ с 4 до 34 градусов, модуль упругости E_x увеличивается со 140 до 240 ГПа, а модуль сдвига G_x уменьшается со 120 до 70 ГПа (рис. 3).

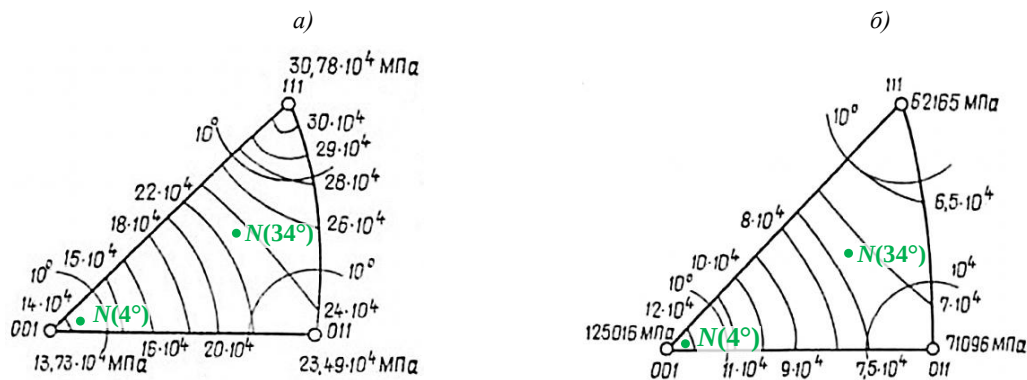


Рис. 3. Аксиально-ориентационная зависимость при температуре 293 К модуля упругости E_x (a) и модуля сдвига G_x (б). Точкой отмечено положение в сферическом треугольнике нормали к поверхности торца образца с ΔKGO_{001} : 4 и 34 градуса

Исследование характера столь значительного изменения структуры слитка ЖНС вдоль направления роста (по боковой поверхности) и поверхности скола образца в дальнейшем исследовании проводилось только методом Лауэ.

Исследование боковой поверхности разрушенного образца. При исследовании методом Лауэ боковой поверхности, прошедшей механическую обработку, наблюдается характерное явление «астеризма», при котором дифракционные пятна на лауэграммах «размазываются» в дуги, свидетельствуя о деформации структуры (рис. 4, а). После прекращения механической обработки из-за разрушения образца, недеформированная поверхность дает четкие очертания дифракционных пятен на лауэграммах (рис. 4, б).

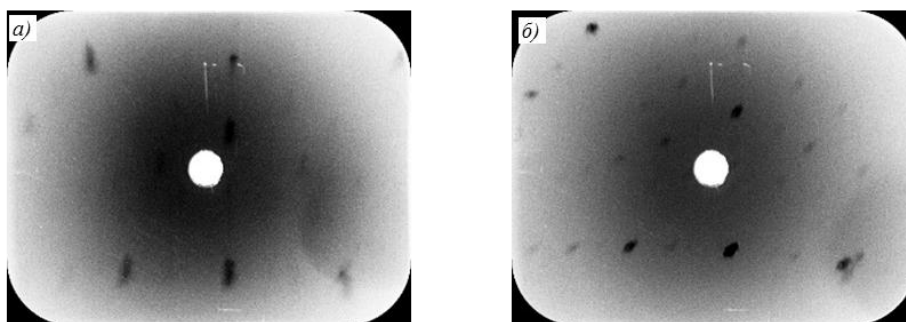


Рис. 4. Лауэграммы, снятые с боковой поверхности образца, деформированной (a) и недеформированной (б) механической обработкой

В табл. 1 приведены значения угла разориентации структуры с двух сторон от линии скола – для верхней, нижней и боковых точек (А и Б) по обе стороны от скола. Расчет показывает значительное и резкое изменение ориентировки структуры вдоль направления роста, следовательно и упругие свойства материала изменялись также скачкообразно.

Резкий переход от одной кристаллографической ориентировки к другой с образованием более совершенного по структуре кристалла свидетельствует не в пользу ростовой природы данного дефекта.

Таблица 1

Значения угла разориентации структуры монокристалла на боковой поверхности с двух сторон от линии скола

Параметр	Верхняя точка скола	Средняя точка скола		Нижняя точка скола
		А	Б	
Угол разориентации, градус	32	35	33	30
Среднее значение, градус	33 ($\Delta 5$)			

Исследование поверхностей скола. Поверхности скола в хрупко разрушенном образце не плоские, а разделены на четыре центрально-симметричных сегмента. На обломке с большим ΔKGO_{001} виден узкий субкристалл, обрывающийся на поверхности излома (рис. 5).

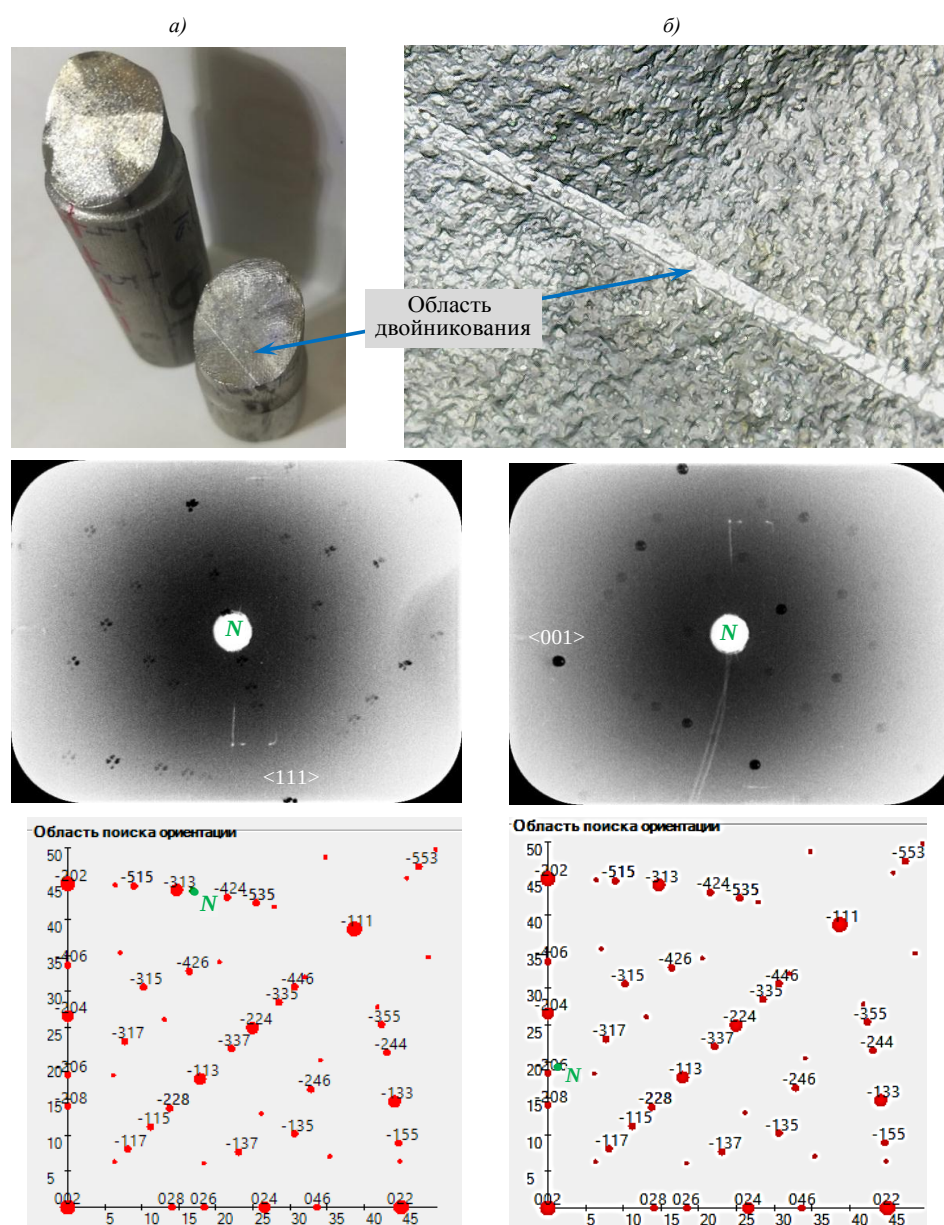


Рис. 5. Сопоставление лауэграмм поверхностей скола в центральной точке

В пяти точках поверхности скола сняли лауэграммы: одну – в центре, четыре – по краям и в таких же ответных точках на другой части образца. На лауэграммах, полученных в краевых точках поверхности скола от обломка (с ориентацией $\Delta KGO_{001}=4$ градуса), дифракционные пятна имеют неправильные очертания, что естественно для кристалла, полученного в условиях дендритного роста. Однако на лауэграмме центральной части скола дифракционные пятна разделены на четыре четких центрально-симметричных сегмента (рис. 5, а).

В ответных точках на обломке с ориентацией $\Delta KGO_{001}=34$ градуса дифракционные пятна четкие, узкие, правильной округлой формы, что характерно для высокосовершенных монокристаллов (рис. 5, б).

Рассчитанные значения угла разориентации представлены в табл. 2. Разброс измеренных значений отклонения ΔKGO_{001} в разных точках для части образца с $\Delta KGO_{001}=4$ градуса составляет 3 градуса, в то время как для части с $\Delta KGO_{001}=34$ градуса – всего 0,2 градуса, что на порядок меньше и также свидетельствует о высокосовершенной структуре этой части кристалла. Следовательно, исследуемый образец представляет собой бикристалл, одна часть которого имеет рстовую структуру, а другая – рекристаллизационную.

Таблица 2

Значения угла разориентации структуры поверхностей скола

Параметр	Верхняя точка скола	Боковая точка скола А	Центр скола	Боковая точка скола Б	Нижняя точка скола
Угол разориентации, градус	31	28	29	28	27
Среднее значение, градус	29 ($\Delta 4$)				

Наблюдаемый результат – следствие объемной рекристаллизации. Такой дефект структуры характерен для безуглеродистых сплавов, кристаллы которых выращены в условиях высокого рстового градиента. Явление рекристаллизации не проявляется непосредственно в литом состоянии сплава, а возникает при последующем гомогенизационном отжиге, обычно при температурах выше температуры растворения γ' -фазы. Одной из причин объемной рекристаллизации могут быть литейные напряжения, возникшие в процессе направленной кристаллизации, при этом рекристаллизованное зерно образуется в объеме монокристалла без какой-либо механической деформации поверхности [22].

О рекристаллизационной природе этого дефекта свидетельствует и наличие переориентированной области – двойника, образовавшегося исключительно в рекристаллизованной части образца (рис. 6). Двойникование происходит для сброса напряжений, вызванных рекристаллизацией структуры [23].

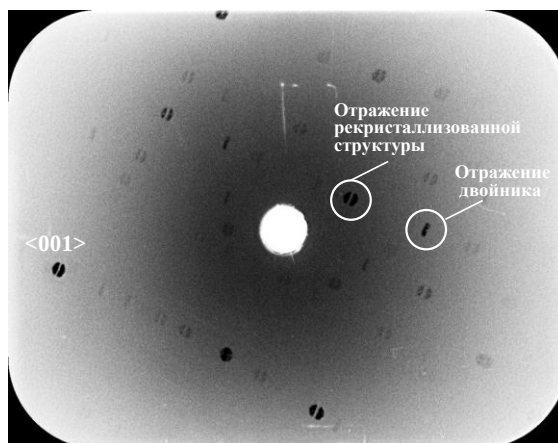


Рис. 6. Лауэграмма поверхности скола рекристаллизованной части образца с двойником

Можно предположить, что после гомогенизационного отжига отливка ЖНС представляла собой бикристалл с большой разориентацией фрагментов. Поскольку ЖНС, предназначенный для литья монокристаллов, не содержит элементов, укрепляющих границы зерен, то на этапе механической обработки (при сравнительно небольшой сжимающей и изгибающей нагрузке) произошел скол образца по границе кристаллов.

Заключения

Исследование дефектов в отливке ЖНС методом Лауэ позволило предположить, что на этапе высокотемпературного гомогенизационного отжига, по-видимому, из-за литейных напряжений произошла рекристаллизация с двойникованием части отливки, в результате чего образовался бикристалл, который на этапе механической обработки, при сравнительно небольшой сжимающей и изгибающей нагрузке, раскололся по межкристаллической поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-508-12010).

Библиографический список

1. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
2. 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.
3. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Королев А.В. Монокристаллические жаропрочные сплавы: состав, технологии, структура и свойства // Материалы Всерос. науч.-техн. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в области создания литейных жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов и высокоэффективных технологий изготовления деталей ГТД». М.: ВИАМ, 2017. С. 271–303.
4. 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 / под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2006. С. 206–218.
5. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Висик Е.М., Гольнец С.А. Разработка монокристаллического жаропрочного никелевого сплава V поколения // Металлы. 2017. №6. С. 38–51.
6. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
7. Reed R.C. The Superalloys: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, 2006. 372 с.
8. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толорайя В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

13. Кузьмина Н.А., Пьянкова Л.А. Контроль кристаллографической ориентации монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов методом рентгеновской дифрактометрии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №12 (84). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-11-19.
14. Хаютин С.Г. О разориентации зерен при направленной кристаллизации // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. №6. С. 42–43.
15. Сидохин Е.Ф., Сидохин Ф.А., Хаютин С.Г. О субструктуре монокристаллических лопаток ГТД // Авиационная промышленность. 2009. №1. С. 34–36.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. Кузьмина Н.А., Лифшиц В.А., Потрахов Е.Н., Потрахов Н.Н. Сравнительный контроль структуры монокристаллических отливок никелевых жаропрочных сплавов рентгеновскими дифракционными методами «качания» и Лауэ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №9 (81). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-9-15-25.
20. Кривко А.И., Епишин А.И., Светлов И.Л. и др. Упругие свойства монокристаллов никелевых сплавов // Проблемы прочности. 1988. №2. С. 68–75.
21. Светлов И.Л., Суханов Н.Н., Самойлов А.И. и др. Температурноориентационные зависимости характеристик кратковременной прочности, модуля Юнга и коэффициента линейного расширения монокристаллов сплава ЖС6Ф // Проблемы прочности. 1987. №1. С. 51–56.
22. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина / под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2006. 272 с.
23. Нейман А.В., Филонова Е.В., Исходжанова И.В. О локальной рекристаллизации в монокристаллах никелевых жаропрочных сплавов // Металлургия и машиностроение. 2013. №1. С. 19–22.

УДК 66.017

*А.П. Петрова¹, В.А. Кузнецова¹, Н.Ф. Лукина¹, А.Ю. Исаев¹***ВЛИЯНИЕ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ГРУНТОВКИ
НА СВОЙСТВА КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫПОЛНЕННЫХ
С ПРИМЕНЕНИЕМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО КЛЕЯ-ГЕРМЕТИКА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-13-20

Приведены свойства клеевых соединений алюминиевого сплава Д16-АТ с предварительно нанесенным адгезионным грунтовочным покрытием ЭП-0214, полученных с применением клея-герметика Эласил 137-175М. Показана стабильность свойств клеевых соединений как без грунтовки, так и с грунтовкой ЭП-0214, непосредственно после склеивания и после термического старения при температурах до 250 °С, воздействия воды, тропических условий. Применение грунтовочного покрытия позволяет увеличить период времени между операциями анодирования и склеивания и повысить коррозионную стойкость.

Ключевые слова: *клей-герметик, грунтовочное покрытие, клеевое соединение, термическое старение, водостойкость, тропикостойкость, климатическая стойкость.*

*A.P. Petrova¹, V.A. Kuznetsova¹, N.Ph. Lukina¹, A.Yu. Isayev¹***INFLUENCE OF CORROSION INHIBITING PRIMER
ON PROPERTIES OF THE GLUED JOINTS EXECUTED
USING ORGANIC SILICON GLUE-HERMETIC**

Properties of glued joints of D16-AT aluminum alloy with previously put adhesive priming covering EP-0214, received using glue-hermetic Elasil 137-175M are given. Stability of properties of glued joints, both without first coat, and with first coat EP-0214 is shown, is direct after pasting and after thermal aging at temperatures up to 250 °C, influences of water, tropical conditions. Application of priming covering allows to increase gap between anodizing and pasting operations and to increase corrosion resistance.

Keywords: *glue-hermetic, priming covering, glued joint, thermal aging, water resistance, tropic resistance, climatic resistance.*

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 некоторых изделиях авиационной техники имеются агрегаты, в которых требуется к обшивке из алюминиевого сплава приклеить пористые материалы, такие как пенопласты и теплоизоляционные материалы. Поскольку пористые материалы являются водопроницаемыми, обшивка из алюминиевого сплава будет контактировать с парами влаги, адсорбируемой на поверхности металлической обшивки, которая может вызвать начало коррозии. В связи с этим требуется защита от коррозии обшивки, находящейся под слоем пористого материала. Для этих целей используются антикоррозионные эпоксидные грунтовки, содержащие в своем составе ингибиторы коррозии – например, модифицированная эпоксидная грунтовка ЭП-0214, которую предварительно

наносят на поверхность из алюминиевого сплава до проведения технологических операций по склеиванию.

Данная работа посвящена исследованию влияния грунтовочного покрытия ЭП-0214 на свойства клеевых соединений, выполненных клеем-герметиком Эласил 137-175М по загрунтованной поверхности предварительно анодированного алюминиевого сплава.

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, 2].

Материалы и методы

В данной работе для склеивания использован клей-герметик Эласил 137-175М, представляющий собой одноупаковочную композицию на основе низкомолекулярного кремнийорганического каучука, который поставляется в готовом для применения виде, упакованным в тубы в соответствии с ТУ 6-02-1319–85. Вулканизация клея-герметика проходит после удаления его из тубы при взаимодействии (контакте) с влагой воздуха, или влагой, адсорбированной на склеиваемой поверхности, поэтому гарантийный срок хранения его в тубах составляет 6 мес при условии герметичной упаковки. Завулканизованная пленка клея-герметика имеет белый цвет и обладает плотностью не более $1,5 \text{ г/м}^3$. Определены следующие свойства клея-герметика Эласил 137-175М при температуре $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$:

Предел прочности при растяжении, МПа	1,4
Модуль упругости при растяжении, МПа	1,8
Относительное удлинение, %	160–200

Наиболее широко применяемым способом подготовки поверхности алюминиевых сплавов под склеивание в авиастроении является нанесение анодно-окисных хромокислотных или сернокислотных покрытий. Период времени между операцией подготовки поверхности до склеивания не должен превышать 2 ч. Однако не всегда это возможно, особенно в случае склеивания крупногабаритных конструкций, когда до склеивания на анодированные поверхности наносят адгезионные грунтовки. Для повышения климатической стойкости высоконагруженных клеевых конструкций применяется адгезионный грунт ЭП-0234, который наносят на склеиваемые металлические поверхности в течение 2 ч после проведения операции анодирования. Адгезионный грунт содержит в своем составе ингибиторы коррозии. Срок хранения загрунтованных деталей до склеивания увеличивается с 2 ч до 60 сут [3–5]. Клеевые соединения имеют более высокую водостойкость и тропикостойкость благодаря улучшению монолитности клеевого слоя на границе раздела «клей–субстрат». Однако грунт ЭП-0234 требует отверждения при повышенной температуре, поэтому на практике он используется только в сочетании с высокопрочными пленочными клеями.

Весьма перспективно применение грунтовок, не требующих искусственной сушки покрытия перед нанесением клеевых композиций. Для применения в клеевых соединениях наиболее перспективной является модифицированная эпоксидная грунтовка ЭП-0214. Она используется для защиты поверхности алюминиевых сплавов непосредственно после анодирования. Грунтовка ЭП-0214 наносится на анодированные поверхности алюминиевых сплавов, затем покрытие подвергается термической обработке при температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Такие загрунтованные детали могут быть использованы в работах по получению крупногабаритных агрегатов и конструкций. Непосредственно перед склеиванием поверхности промывают и наносят второй слой

грунтовки ЭП-0214 холодной сушки. Такая подготовка поверхности используется при наклеивании пористых материалов, имеющих невысокую прочность, например, клеем-герметиком Эласил-137-175М [6].

В данной работе для защиты поверхности алюминиевого сплава в качестве ингибирующей грунтовки исследована модифицированная эпоксидная грунтовка ЭП-0214 (ТУ 1-595-15-770–2004), которая представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из полуфабриката грунтовки и отвердителя (кремнийорганического амина).

Определены следующие свойства двухслойного покрытия на основе грунтовки ЭП-0214:

Адгезия к сплаву Д16-АТ Ан.Окс.нхр, балл	1
Предел прочности покрытия:	
при ударе, Дж	5,0
при изгибе, мм	1
при растяжении, мм	7,0
при разрыве, МПа	28,9
Относительное удлинение при разрыве, %	13,0

Грунтовку ЭП-0214 наносили на образцы из сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр методом пневматического распыления в 2 слоя. Первый слой грунтовки ЭП-0214 наносили на поверхность алюминиевого сплава не позднее, чем через 2 ч после проведения операции анодирования, и отверждали при температуре 120 °С в течение 2 ч, второй слой – непосредственно перед склеиванием. Суммарная толщина покрытия составляла 30–40 мкм [7–12].

Испытания образцов клеевых соединений при сдвиге, выполненных с применением клея-герметика Эласил 137-175М и алюминиевого сплава Д16-АТ, проводили в соответствии с ГОСТ 14759–91. Часть образцов склеивали по поверхности, анодированной в хромовой кислоте (Ан.Окс.хр) или в серноокислотном электролите с наполнением анодной пленки в растворе дихромата калия (Ан.Окс.нхр). Часть образцов, подлежащих испытанию, окрашивали грунтовкой ЭП-0214. Первый слой грунтовки наносили непосредственно после проведения операции анодирования, второй слой – перед склеиванием образцов не позднее 24 ч после нанесения грунтовки. Отверждение клея-герметика проводили при комнатной температуре в течение 5 сут под давлением 0,01–0,02 МПа [13–17].

Длительную прочность при сдвиге определяли в соответствии с ОСТ1 90092–79 «Клеи. Метод определения длительной прочности на сдвиг при растяжении». В соответствии с этим методом образцы испытывали под действием постоянной статической сдвиговой нагрузки при заданной температуре и определяли величину напряжения, которую выдерживает клей в клеевом соединении, длительно не разрушаясь.

Выносливость при сдвиге определяли в соответствии с ОСТ1 900-112–79 «Клеи. Метод определения предела выносливости при сдвиге». Образцы клеевых соединений доводили до разрушения при воздействии заданной нагрузки, меняющейся во времени по закону, близкому к синусоидальному, с частотой циклов 25–30 Гц и коэффициентом асимметрии цикла $R=0,1$.

Водостойкость и стойкость к термическому старению определяли в соответствии с ОСТ1 09236–76 путем выдержки образцов клеевых соединений для испытаний при сдвиге в ненагруженном состоянии в заданном режиме и оценивали изменение прочности клеевых соединений. Применяли следующий циклический режим испытаний в камере, имитирующей тропический климат:

– выдержка при температуре 50 ± 5 °С и относительной влажности $\phi=100\%$ в течение 8 ч;

- выдержка при температуре 18 ± 7 °С и относительной влажности $\phi=100\%$ в течение 12 ч;
- выдержка при температуре 18 ± 7 °С и относительной влажности $\phi=55 \pm 12\%$ в течение 8 ч.

Результаты и обсуждение

Для определения влияния покрытия на основе грунтовки ЭП-0214, нанесенной на поверхность алюминиевого сплава Д16-АТ, на эксплуатационные свойства клеевых соединений, выполненных с применением клея-герметика Эласил 137-175М, проведены параллельные испытания клеевых соединений анодированного алюминиевого сплава Д16-АТ с покрытием грунтовкой ЭП-0214 и без покрытия. В табл. 1 приведены результаты испытаний клеевых соединений алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр с покрытием грунтовкой ЭП-0214 и без покрытия (рис. 1).

Таблица 1

Свойства клеевых соединений при сдвиге

Склеиваемые материалы	Предел прочности при сдвиге, МПа, при температуре испытания, °С	
	20	180
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр	3,4	1,4
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр + грунтовка ЭП-0214	4,6	1,8

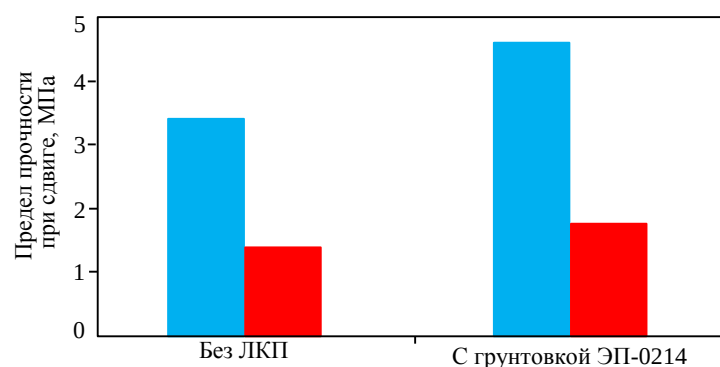


Рис. 1. Предел прочности при сдвиге клеевых соединений при температуре испытания 20 (■) и 180 °С (■)

Из полученных результатов испытаний следует, что применение грунтовки ЭП-0214 в качестве клеевой грунтовки не снижает прочности клеевых соединений как при температуре 20 °С, так и при 180 °С.

В табл. 2 приведены результаты испытаний клеевых соединений, определяющих влияние покрытия грунтовки ЭП-0214 на работоспособность клеевых соединений при длительном воздействии постоянно действующей нагрузки.

Таблица 2

Длительная прочность клеевых соединений

Склеиваемые материалы	Температура испытания, °С	Предел прочности при сдвиге, МПа, на базе испытания, ч					
		0,1	1,0	10	10 ²	5·10 ²	10 ³
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр	20	2,7	2,5	2,2	2,0	1,8	1,75
	190	1,15	1,1	1,05	1,02	1,0	–
	260	0,6	0,45	0,35	0,25	–	–
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр + грунтовка ЭП-0214	20	2,75	2,6	2,42	2,2	2,1	2,0
	200	0,95	0,86	0,8	0,72	0,66	–

Из результатов испытаний, представленных в табл. 2, следует, что нанесение грунтовки ЭП-0214 на поверхность алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр не приводит к снижению длительной прочности клеевых соединений, полученных с применением клея-герметика Эласил 137-175, более того, прочность клеевых соединений повышается на ~5%.

Аналогичные результаты получены при испытании клеевых соединений на определение предела выносливости при сдвиге (табл. 3). Применение грунтовки приводит к незначительному повышению предела выносливости при сдвиге клеевых соединений, выполненных клеем-герметиком Эласил 137-175М.

Таблица 3

Вибропрочность клеевых соединений, склеенных клеем-герметиком Эласил 137-175М

Склеиваемые материалы	Температура испытания, °С	Максимальное напряжение цикла, МПа, при числе циклов до разрушения				
		10	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр	20	1,27	1,12	0,97	0,8	0,67
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр + + грунтовка ЭП-0214	20	1,32	1,23	1,12	0,98	0,8
	200	0,7	0,65	0,55	0,53	0,5

Видно, что применение грунтовки ЭП-0214 в клеевых соединениях, выполненных клеем-герметиком Эласил 137-175М, при температуре испытаний 20 °С не приводит к снижению вибропрочности клеевых соединений. Следует отметить даже незначительное повышение вибропрочности клеевых соединений при сдвиге.

Исследована стойкость клеевых соединений к воздействию повышенных температур (термическому старению). Результаты испытаний клеевых соединений приведены в табл. 4.

Таблица 4

Стойкость клеевых соединений к воздействию повышенных температур

Склеиваемые материалы	Предел прочности при сдвиге, МПа, образцов							
	в исходном состоянии				после выдержки при температуре 250 °С в течение, ч			
					50		100	
	при температуре испытания, °С							
	20	180	250	300	20	250	20	250
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр	3,4	1,4	0,8	0,5	2,3	0,7	1,5	0,7
При температуре, °С	20	180	200	—	200 °С в течение 50 ч*		—	—
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр + + грунтовка ЭП-0214	4,6	1,8	1,4	—	3,7	1,6	—	—
* Испытания проведены при температуре 20 и 200 °С.								

* Испытания проведены при температуре 20 и 200 °С.

Из полученных результатов следует, что клеевые соединения, выполненные клеем-герметиком Эласил 137-175М по поверхностям, загрунтованным грунтовкой ЭП-0214, выдерживают воздействие температуры 200 °С в течение 50 ч с сохранением высокого уровня прочности клеевых соединений. Следует отметить, что после термостарения прочность клеевых соединений при комнатной температуре несколько снижается, а при температуре испытаний 200 °С – повышается на ~15%. Покрытие эпоксидной грунтовкой ЭП-0214 предназначено для работы при температуре до 200 °С (в закрытых клеевых соединениях), поэтому ее не рекомендуют использовать в клеевых соединениях, выполненных с применением клея-герметика Эласил 137-175М при температурах >200 °С, несмотря на то, что клей-герметик рекомендован на рабочие температуры до 300 °С.

Исследовано влияние грунтовочного покрытия ЭП-0214 на прочность клеевых соединений при сдвиге, изготовленных с применением клея-герметика Эласил 137-175М, после выдержки в воде в течение 30 сут. Результаты испытаний приведены в табл. 5 и на рис. 2.

Таблица 5

Стойкость клеевых соединений к действию воды в течение 30 сут

Склеиваемые материалы	Вид испытания	Предел прочности при сдвиге, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	180
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр	В исходном состоянии	2,7	2,1
	После выдержки в воде	4,8	2,0
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр + + грунтовка ЭП-0214	В исходном состоянии	4,6	1,6
	После выдержки в воде	4,7	1,9

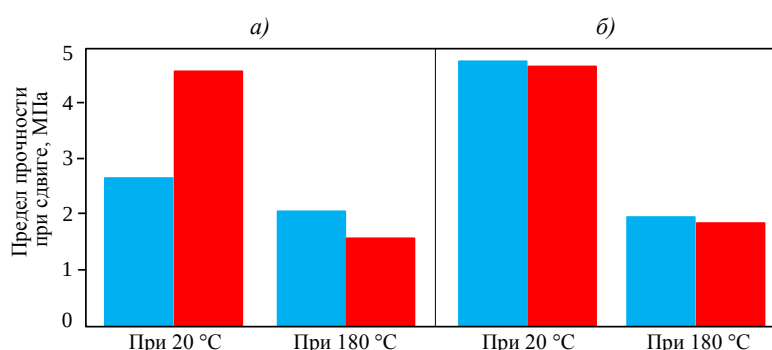


Рис. 2. Предел прочности при сдвиге клеевых соединений без ЛКП (■) и с грунтовкой ЭП-0214 (■) в исходном состоянии (а) и после выдержки в воде в течение 30 сут (б)

Клеевые соединения, выполненные с применением клея-герметика Эласил 137-175М в сочетании с покрытием грунтовкой ЭП-0214, обладают высокой водостойкостью. Воздействие воды на образцы клеевых соединений в течение 30 сут не приводит к снижению их прочности при сдвиге — наблюдается незначительное возрастание прочности при сдвиге, что можно объяснить дальнейшим отверждением клея при воздействии влаги.

При экспозиции клеевых соединений на открытых климатических площадках и в неотапливаемых складских помещениях получены результаты, подтверждающие положительное влияние покрытия на основе грунтовки ЭП-0214 на прочностные характеристики клеевых соединений. Во всех случаях наблюдалось увеличение прочности клеевых соединений:

- при 20 °С – с 3,3 до 4,5 и 5,2 МПа;
- при 200 °С – с 0,5 до 1,6–2,1 МПа.

В табл. 6 приведены результаты определения устойчивости клеевых соединений образцов из сплава Д16-АТ, выполненных с применением клея-герметика Эласил 137-175М, нанесенного на загрунтованную поверхность, и без грунтовочного покрытия к воздействию тропического климата в течение 1 мес.

Таблица 6

Стойкость клеевых соединений к воздействию условий искусственных тропиков

Склеиваемые материалы	Продолжительность воздействия, мес	Предел прочности при сдвиге, МПа, при температуре испытания, °С	
		20	180
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр	В исходном состоянии	3,3	1,6
	1	4,0	1,3
	3	3,7	1,6
Сплав Д16-АТ Ан.Окс.нхр + + грунтовка ЭП-0214	В исходном состоянии	4,6	1,8
	1	4,0	1,8

Из приведенных данных следует, что экспозиция образцов клеевых соединений, выполненных клеем-герметиком Эласил 137-175М, к воздействию условий искусственных тропиков в течение 3 мес не снижает их прочностных характеристик. Применение грунтовки ЭП-0214 приводит к повышению прочностных характеристик клеевых соединений при температуре испытания 20 °С – на 39%, а при температуре 180 °С – на 12%. После воздействия условий искусственных тропиков в течение 1 мес прочность клеевых соединений при температуре испытания 20 °С снижается на 15%, но остается на уровне прочности клеевых соединений, выполненных клеем-герметиком Эласил 137-175М без грунтовки. Испытания клеевых соединений при температуре 180 °С показали, что прочность клеевых соединений остается без изменений.

Заключения

На основании полученных результатов исследований установлено, что применение грунтовки ЭП-0214 для защиты анодированной поверхности алюминиевого сплава Д16-АТ Ан.Окс.нхр перед нанесением клея-герметика Эласил 137-175М:

- приводит к повышению прочности при сдвиге на ~5% (аналогичные результаты получены при испытании клеевых соединений на предел выносливости при сдвиге);
- после испытания при температуре 200 °С в течение 50 ч не приводит к снижению прочности клеевых соединений при сдвиге;
- при температуре испытания 20 °С не приводит к снижению вибропрочности клеевых соединений, а наблюдается незначительное повышение вибропрочности клеевых соединений;
- не снижает водостойкости и тропикостойкости вышеуказанных клеевых соединений при сдвиге; наличие грунтовочного покрытия в клеевом соединении способствует незначительному возрастанию прочности при сдвиге, что можно объяснить дальнейшим отверждением клея при воздействии влаги.

Анализируя полученные результаты, подтверждающие положительное влияние покрытия ЭП-0214 на прочность клеевых соединений, выполненных с применением клея-герметика Эласил 137-175М, можно предположить, что данный эффект может быть связан с присутствием в составе грунтовки эластомерного модификатора, способствующего релаксации напряжений, возникающих на границе раздела «грунтовочное покрытие–клей», а также с присутствием в составе грунтовки кремнийорганического амина АГМ-9. Входящие в состав молекулы отвердителя АГМ-9 алкоксигруппы при атоме кремния, гидролизующиеся влагой воздуха, способствуют хемосорбционному взаимодействию покрытия с анодированной поверхностью алюминиевого сплава [18–22].

В результате выполнения работы установлено, что применение антикоррозионной грунтовки ЭП-0214 для защиты поверхности алюминиевых сплавов и увеличение временного интервала между операциями анодирования и склеивания позволяет защитить поверхности без снижения прочности клеевых соединений при использовании клея-герметика Эласил 137-175М.

Библиографический список

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. 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.

3. 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.
4. 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. №6. С. 26–28.
5. Петрова А.П., Лукина Н.Ф. Влияние адгезионного грунта ЭП-0234 на работоспособность эпоксидного пленочного клея // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. №9. С. 16–19.
6. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
7. Стороженко П.А., Минасян Р.М., Поливанов А.Н., Никитушкин И.В., Минасян О.И. Новые теплопроводные силиконовые клеи-герметики // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. №2. С. 7–10.
8. Минасян Р.М. Однокомпонентные силиконовые герметики // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. №10. С. 18–20.
9. Минасян Р.М., Поливанов А.Н., Минасян О.И. Основные направления работы ГНИИХТЭОС в области кремнийорганических клеев-герметиков // Химическая промышленность сегодня. 2015. №11. С. 28–32.
10. Авиационные материалы: справочник: в 13 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2019. Т. 10: Клеи, герметики, резины, гидрожидкости. Ч. 1: Клеи, клеевые препреги. 275 с.
11. Петрова А.П., Донской А.А. Клеящие материалы. Герметики: справочник. СПб.: Профессional, 2008. 589 с.
12. Кузнецова В.А., Железняк В.Г., Силаева А.А. Влияние механических характеристик грунтовочных покрытий на устойчивость систем эрозионностойких дисперсно-армированных покрытий к циклическим механическим нагрузкам // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №6 (66). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.08.2020). DOI: 10/18577/2307-6046-2018-0-6-59-67.
13. Антипов В.В., Петрова А.П., Козлов И.А., Фомина М.А., Волков И.А. Влияние технологических нагревов и способов подготовки поверхности под склеивание на механические свойства алюминиевой фольги из сплава АМг2Н // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №7 (67). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.08.2020). DOI: 10/18577/2307-6046-2018-0-7-10-24.
14. Барановская Н.Б., Захарова М.З., Мизикин А.И., Берлин А.А. Каталитическое отверждение полидиметилсилоксана при комнатной температуре // Доклады АН СССР. 1958. Т. 122. №4. С. 603–606.
15. Северный В.В., Минасян Р.М., Макаренко И.А., Бизюкова Н.М. Механизм «холодной» вулканизации низкомолекулярных полиорганосилоксановых каучуков // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. 18. №6. С. 1276–1281.
16. Способ получения силиконового клея и состав клея: пат. 2009145967/05 Рос. Федерация. №2467048; заяв. 07.12.09; опубл. 20.11.12.
17. Грунтовочная композиция для кремнийорганических герметиков: пат. 2004109931/04 Российская Федерация. №2272059; заявл. 02.04.2004; опубл. 20.03.2006.
18. Савенкова А.В., Тихонова И.В., Требукова Е.А. Тепломорозостойкие герметики // Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков. М.: ВИАМ, 1994. С. 432–439.
19. Антипов В.В., Чесноков Д.В., Козлов И.А., Волков И.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности алюминиевого сплава В-1469 перед применением в составе слоистого гибридного материала // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №4 (64). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.08.2020). DOI: 10/18577/2307-6046-2018-0-4-59-65.
20. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Захарова А.А., Голова Н.А. Отверждение эпоксидных олигомеров аминоксиланами // Лакокрасочные материалы и их применение. 1986. №5. С. 24–28.
21. Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С. Совместимость и диффузия в системах эпоксидные олигомеры – жидкие карбоксилатные каучуки // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2001. Т. 43. №12. С. 1–9.
22. Аниховская Л.И., Павловская Т.Г., Дементьева Л.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности под склеивание. URL: <https://docplayer.ru/61526227-Podgotovka-poverhnostey-pod-skleivanie.html> (дата обращения: 25.08.2020).

УДК 629.7.017

Р.А. Сатдинов¹, Е.А. Вешкин¹, В.И. Постнов¹

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЙ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКА МАРКИ ВПС-42П/Т-64

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-21-29

Проведено исследование эксплуатационных свойств стеклопластика, разработанного для применения в системе кондиционирования воздуха летательных аппаратов, после воздействия ускоренных климатических факторов. Рассмотрены результаты исследований свойств стеклопластика на основе фенолформальдегидного связующего марки ВСФ-16М после воздействия теплового и тепловлажностного старения, влияния агрессивных сред, а также микологических испытаний. Исследована микротвердость полимерной матрицы в пластике в зависимости от влияния эксплуатационных факторов. Проведена оценка свойств стеклопластика на соблюдение норм АП-25 (п. 831 «Вентиляция» – содержание токсичных примесей в воздухе).

Ключевые слова: стеклопластик, эксплуатационные свойства, система кондиционирования воздуха, полимерная матрица, климатические факторы, свойства.

R.A. Satdinov¹, E.A. Veshkin¹, V.I. Postnov¹

ASSESSMENT OF THE IMPACT OF CLIMATIC FACTORS ON THE PERFORMANCE PROPERTIES OF FIBERGLASS VPS-42P/T-64

The study of the operational properties of fiberglass, developed for use in the air conditioning system of aircraft, after exposure to accelerated climatic factors. The results of studies of the properties of fiberglass based on phenol-formaldehyde binder grade VSF-16M after exposure to thermal and heat-moisture aging, the influence of aggressive media, as well as mycological tests are considered. The microhardness of a polymer matrix in plastic is investigated depending on the influence of operating factors. The assessment of the properties of fiberglass for compliance with the norms of AP-25 (p. 831 «Ventilation» – the content of toxic impurities in the air).

Keywords: fiberglass, performance properties, air conditioning system, polymer matrix, climatic factors, properties.

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

Современные летательные аппараты (ЛА) являются сложной конструкцией, изготовлены из разнородных металлов и неметаллических материалов. Так, в конструкциях самолетов применяются детали из алюминиевых, стальных, титановых, медных сплавов, коррозионностойких сталей и полимерных композиционных материалов (ПКМ) (стекло-, угле-, органопластики и др.) [1, 2]. Самолеты эксплуатируются в различных климатических условиях, вследствие чего подвергаются воздействию внешних (атмосферных) факторов, таких как колебания температуры, солнечная радиация, осадки,

различные газы, находящиеся в воздухе промышленных районов, морской туман и т. п. Немаловажным фактором также является то, что в ходе эксплуатации авиационной техники (АТ) могут появляться незначительные дефекты (царапины, забоины, сколы, потертости).

Данные условия способствуют возникновению коррозии металлических деталей и разрушению (или изменению) первоначальных свойств деталей из неметаллических материалов [3–5]. В ходе длительной эксплуатации самолетов в различных климатических районах наиболее подвержены коррозии стальной крепеж обшивок фюзеляжа, нижних поверхностей центроплана, крыла и стабилизатора; детали и агрегаты, расположенные в нишах шасси; детали из магниевых сплавов; трубопроводы системы кондиционирования воздуха (СКВ), гидро- и топливной системы [6]; стальные детали, имеющие нарушения лакокрасочного и гальванического покрытий. Подвержены коррозии и более ответственные детали: шток амортизатора стойки шасси, узел навески подбалочного киля, элементы конструкции в отсеке установки аккумуляторных батарей. Сильному эрозионному износу подвергаются и такие детали, как носовой конус, обтекатели антенн на передних кромках крыла, законцовки киля. Наибольшие нарушения ЛКП наблюдаются на верхней и нижней поверхностях стабилизатора, верхней части крыла, в районе люков обоих двигателей, на верхней и нижней поверхностях механизации крыла, по крепежу нижней силовой панели, в нишах стоек шасси.

Ввиду сложности конструкции АТ и насыщенности планера системами (гидравлическая и воздушная, топливная, СКВ и др.) и агрегатами задача определения зон повышенной коррозионной активности является труднорешаемой. Только в ходе продолжительной эксплуатации появляется возможность обнаружить зоны, больше всего подверженные коррозионным поражениям, и выявить наиболее уязвимые в части повреждаемости места [7]. В настоящее время также имеются задачи, связанные с освоением арктической зоны территории Российской Федерации [8–10], в которых особую актуальность приобретают проблемы разработки материалов, обладающих высокой климатической стойкостью, и обеспечения работоспособности сложных технических систем в данных условиях эксплуатации. Поэтому при производстве деталей и конструкций авиационного назначения все чаще обращают внимание на ПКМ [11, 12].

Как было отмечено ранее, существенное влияние на стойкость материалов оказывают климатические факторы (температура, влага и т. д.), которые при своем комплексном воздействии являются активаторами старения, способствуют развитию физико-химических процессов в материалах и за время эксплуатации изделий (25–30 лет) могут существенно снизить их прочностные свойства [13–16]. Особенно остро проблема сохранения свойств материалов стоит при эксплуатации техники в районах с жесткими климатическими условиями – с тропическим и морским климатом [17].

Климатические испытания изделий (материалов) являются составной частью системы контроля качества изделий техники. Испытания проводятся на всех стадиях их жизненного цикла. Проведение климатических испытаний позволяет определить пригодность материалов для изготовления изделия, проконтролировать качество получаемых материалов, оценить коррозионную стойкость металлов и сплавов, защитных покрытий, стойкость к старению и биоповреждениям неметаллических материалов, а также выявить конструктивные и технологические недостатки изделий [18].

Целью данной работы является оценка влияния климатических воздействий на эксплуатационные свойства (тропико-, влаго-, водо-, бензо- и грибостойкость, тепловой ресурс и т. д) стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 на основе фенолформальдегидного связующего, используемого для изготовления трубопроводов СКВ летательных аппаратов [19].

Важным фактором также является соблюдение норм АП-25 (п. 831 «Вентиляция» – содержание токсичных примесей в воздухе) [20]. Согласно данному пункту, содержание токсичных примесей не должно превышать следующие предельные допустимые концентрации (ПДК):

Токсичные примеси	ПДК, мг/м ³
Пары топлива	300
Пары и аэрозоли синтетических масел	2
Пары и аэрозоли минеральных масел	5
Акролеин	0,2
Фенол	0,3
Формальдегид	0,5
Бензол	5
Трикрезилфосфат	0,5
Диоксилсебацинат	5
Оксиды азота	5

Материалы и методы

Для исследования эксплуатационных свойств изготовлены стандартные образцы стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 (на основе быстротвердеющего фенолформальдегидного связующего марки ВСФ-16М и стеклянного наполнителя марки Т-64(ВМП)-78).

Пределы прочности при сжатии (ГОСТ Р 57756–2017) и статическом изгибе (ГОСТ 4648–2014) определяли как в исходном состоянии образцов, так и после следующих воздействий:

- микологическое старение (3 мес) – по ГОСТ 9.049–91. Сущность методов заключается в выдерживании материалов, зараженных спорами грибов, в условиях, оптимальных для их развития, с последующей оценкой грибостойкости по степени развития плесневых грибов и (или) по изменению характерных показателей свойств материалов;

- тепловлажностное старение (3 мес) – по ГОСТ 9.707–81. Сущность метода заключается в проведении ускоренных испытаний материалов, деталей и узлов на стойкость к старению при воздействии температуры и влажности, установлении характера кинетической зависимости изменения показателя при старении, построении кривой прогноза и определении значения показателя после заданной продолжительности хранения или продолжительности хранения до достижения заданного значения показателя;

- воздействие влаги, воды, бензина и масла (3 мес) – по ГОСТ 12020–72. Сущность методов заключается в определении изменения массы, линейных размеров, внешнего вида стандартных образцов пластмасс в ненапряженном состоянии и растрескивания их в напряженно-деформированном состоянии после выдержки в течение определенного периода времени в реагентах – жидких химических веществах, растворах твердых химических веществ и технических жидких средах (топливе, масле и т. п.);

- тепловое старение – по ГОСТ 9.715–86. Сущность метода заключается в нагревании пробы материала с заданной скоростью в воздухе, среде заданного состава или вакууме, непрерывной регистрации происходящих в материале процессов на термоаналитической кривой и определении стойкости материалов к воздействию температуры.

Наряду с определением механических свойств ПКМ, выполнили оценку свойств отвержденного пластика по толщине – определили микротвердость [21–24]. Данный метод удобен тем, что позволяет с высокой точностью проводить измерения на небольшом объеме материала. Микротвердость матрицы измеряли на поперечных шлифах с помощью микротвердомера ПМТ-3М [25], при этом нагрузка на индентор микротвердомера составляла 0,1 Н (10 г).

Для проведения данных исследований изготовили плиты стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 на основе связующего марки ВСФ-16М и стеклоткани марки Т-64. Для их изготовления синтезировали одну партию связующего и получили две партии препрега на установке УПР-4. Провели контроль их основных свойств на соответствие требованиям технических условий. Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**Технологические свойства фенолформальдегидного связующего
марки ВСФ-16М (средние значения)**

Свойства	Требования по ТУ1-595-12-1300-2012 (изм. 1)	Фактические значения свойств
Внешний вид	Однородный раствор коричневого цвета	Однородный раствор коричневого цвета
Массовая доля нелетучих веществ, %	72–85	75,0
Условная вязкость при температуре 20±1 °С (по ВЗ-246 с диаметром сопла 6 мм), с	20–200	93
Время желатинизации при температуре 130±2 °С, мин	1–3	3

Таблица 2

**Технологические свойства препрега стеклопластика
марки ВПС-42П/Т-64 (средние значения)**

Свойства	Требования по ТУ1-595-УНТЦ-1626-2016	Фактические значения свойств для	
		партии 1	партии 2
Массовая доля летучих веществ, % (не более)	8	7,7	7,8
Массовая доля связующего, %	44±4	40,3	42,1
Массовая доля растворимой смолы, % (не менее)	90	99,3	99,2

Как видно из данных табл. 1 и 2, свойства изготовленных материалов соответствуют предъявляемым к ним требованиям.

Для анализа рассматриваемых характеристик изготовили образцы стеклопластиков прессовым методом формования с квазиизотропной укладкой слоев и провели исследование свойств как в исходном состоянии образцов, так и после воздействия на них различных сред.

Результаты и обсуждение

Основными видами испытаний образцов после воздействия на них различных сред (теплового старения при температуре 80, 130 и 150 °С (100 и 500 ч); камеры тропического климата (3 мес): 8 ч – при температуре 50±2 °С и влажности 98%, 12 ч – при температуре 20±2 °С и влажности 98%, 4 ч – при температуре 20±2 °С и влажности 65%; микологического старения (3 мес); тепловлажностного старения при температуре 60 °С и влажности 85% (3 мес); влаги и воды (3 мес); топлива ТС-1 и масла ИПМ-10 (3 мес) и др.) выбрали изгиб и сжатие, которые отображают истинные напряжения в детали СКВ. Результаты исследований приведены в табл. 3–5 и на рис. 1.

Исходя из данных, представленных в табл. 3, процент сохранения свойств стеклопластика, в сравнении с исходными значениями, составляет 85–100%, что свидетельствует о работоспособности стеклопластика при воздействии на него агрессивных сред. Стеклопластик марки ВПС-42П/Т-64 является грибостойким – балл обрастания 1–2 в соответствии с 6-балльной шкалой.

Таблица 3

**Пределы прочности при сжатии и изгибе стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64
после воздействий эксплуатационных сред (средние значения)**

Вид испытания	Значения предела прочности, МПа, при температуре, °С			
	20	80	20	80
	при сжатии		при изгибе	
Исходное состояние стеклопластика (до воздействия)	340	300	640	595
Тепловлажностное старение при температуре 60 °С и влажности 85% (3 мес)	290 (85%)	290 (96%)	550 (85%)	555 (93%)
Микологическое старение (3 мес)	335 (98%)	330 (110%)	645 (102%)	555 (93%)
Воздействие влаги (3 мес)	330 (97%)	290 (96%)	645 (101%)	520 (87%)
Воздействие воды (3 мес)	335 (98%)	275 (91%)	655 (102%)	525 (88%)
Воздействие топлива (3 мес)	360 (105%)	345 (115%)	695 (108%)	595 (100%)
Воздействие масла (3 мес)	350 (103%)	325 (108%)	680 (106%)	590 (99%)
Камера тропического климата (3 мес)	355 (104%)	290 (96%)	610 (95%)	545 (91%)
Примечание. В скобках в табл. 3–5 указан процент сохранения свойств в сравнении с исходным значением.				

Таблица 4

**Предел прочности при сжатии стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64
после воздействия температуры (средние значения)**

Вид испытания	Продолжи- тельность испытания, ч	Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре, °С			
		20	80	130	150
Исходное состояние (до воздействия)	–	340	300	265	255
Тепловое старение при температуре, °С: 80	100	315 (92%)	285 (95%)	–	–
	500	370 (108%)	320 (106%)	–	–
130	100	325 (95%)	–	265 (100%)	–
	500	320 (94%)	–	290 (110%)	–
150	100	320 (94%)	–	–	255 (100%)
	500	315 (92%)	–	–	265 (104%)

Таблица 5

**Предел прочности при изгибе стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64
после воздействия температуры (средние значения)**

Вид испытания	Продолжи- тельность испытания, ч	Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °С			
		20	80	130	150
Исходное состояние (до воздействия)	–	640	595	535	490
Тепловое старение при температуре, °С: 80	100	600 (94%)	630 (105%)	–	–
	500	640 (100%)	570 (95%)	–	–
130	100	680 (106%)	–	530 (99%)	–
	500	690 (107%)	–	530 (99%)	–
150	100	700 (110%)	–	–	540 (110%)
	500	680 (106%)	–	–	515 (105%)

Исходя из данных, представленных в табл. 4 и 5, процент сохранения свойств стеклопластика, в сравнении с исходными значениями, составляет 92–100%, что объясняется снижением внутренних напряжений и стабилизацией свойств в ПКМ [26].

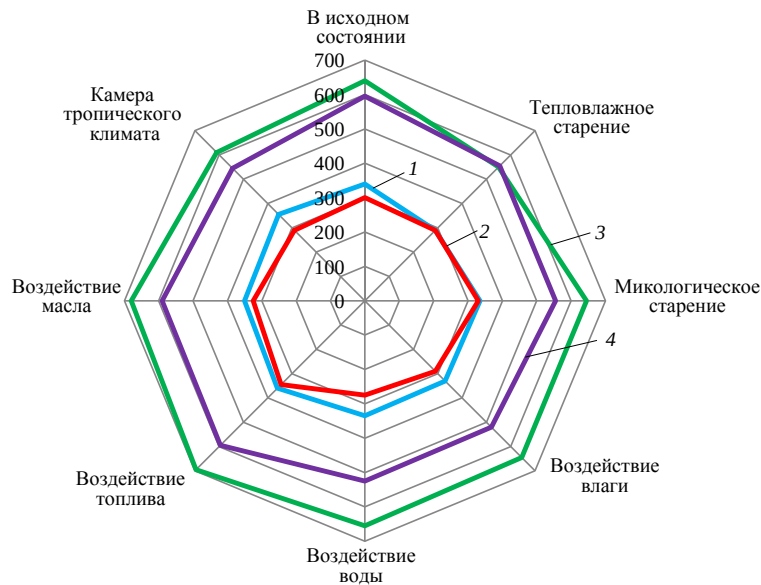


Рис. 1. Результаты исследования при температурах 20 (1, 3) и 80 °C (2, 4) предела прочности при сжатии (1, 2) и изгибе (3, 4) стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 после эксплуатационных воздействий

В связи с тем, что отверждение связующего в период формования происходит не одновременно во всем объеме, а с некоторыми различиями во времени, проведена работа по оценке микротвердости полимерной матрицы по толщине ПКМ. Исследование проводили как в исходном состоянии, так и после воздействия некоторых факторов (температуры, влаги, влаги и температуры). Для этого одни образцы помещали в воду и проводили их кипячение в течение 1 сут (3 рабочих дня). Другие и часть прокипяченных образцов термообработывали под вакуумным мешком при конечной температуре 170 °C в течение 6 ч. После проведенных действий провели исследование микротвердости образцов [26].

Результаты, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что воздействие влаги негативно сказывается на микротвердости полимерной матрицы в пластике, однако его последующая термообработка приводит к восстановлению свойств до уровня исходных значений.

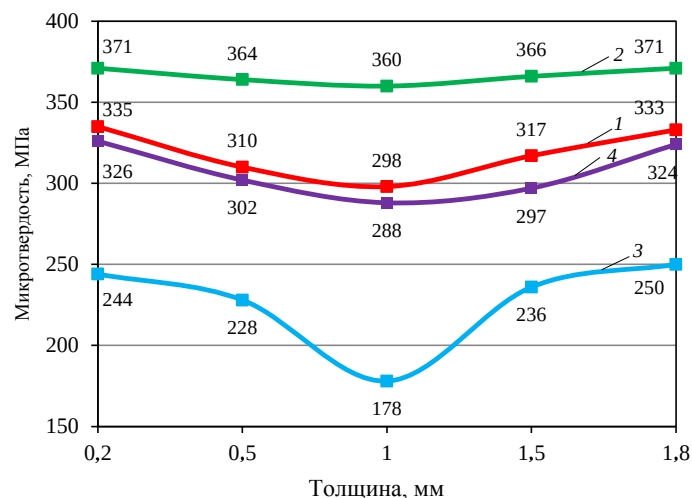


Рис. 2. Результаты исследования микротвердости по толщине образца в исходном состоянии (1) и при воздействии различных факторов: температуры (2), влаги (3), влаги и температуры (4)

При изготовлении элементов воздухопроводов СКВ необходимо применение материала, отвечающего требованиям АП-25 (FAR25), – элементы должны быть самозатухающими при испытаниях в вертикальном положении, согласно соответствующим пунктам Части 1 Приложения F [27, 28]. В связи с этим проведена оценка пожарной опасности стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64 (табл. 6).

Таблица 6

Оценка пожарной опасности стеклопластика марки ВПС-42П/Т-64

Толщина образца, мм	Максимальная скорость выделения тепла, кВт/м ²	Общее количество выделившегося тепла за первые 2 мин, кВт·мин/м ²	Горючесть	Дымообразование
1	51	38	Трудногоряющий	Слабодымящий
2	53	42	Самозатухающий	Слабодымящий
4	56	2	Самозатухающий	Слабодымящий

Результаты исследований, представленные в табл. 6, показали, что стеклопластик марки ВПС-42П/Т-64 соответствует требованиям АП-25 по горючести (Часть 1 Приложения F) [20]. Таким образом, разработанный материал является стойким к различным климатическим факторам. По результатам исследований на стеклопластик ВПС-42П/Т-64 разработано дополнение к паспорту на стеклотекстолит марки ВПС-42П. Рабочие температуры этого стеклопластика, при которых он может эксплуатироваться, установлены в диапазоне от -60 до +120 °С.

Как отмечено ранее, к содержанию вредных веществ в воздухе салона самолета предъявляются особые требования. Поэтому на основе разработанного материала изготовили заготовки патрубков элементов СКВ для ЛА, которые были переданы в Санитарную эпидемиологическую станцию для проведения необходимых исследований. Получено положительное решение.

В настоящее время на основе разработанного материала серийно производят заготовки СКВ для ЛА. Проведенные исследования разработанного материала доказывают его пригодность для изготовления элементов СКВ [29].

Заключения

На основании проведенных исследований выявлено, что стеклопластик марки ВПС-42П/Т-64 на основе фенолформальдегидного связующего марки ВСФ-16М и стеклоткани Т-64(ВМП)-78 имеет процент сохранения свойств после воздействия внешних климатических факторов на уровне 85–100%, что свидетельствует о его работоспособности в различных эксплуатационных средах.

Установлено также (по средству измерения микротвердости полимерной матрицы), что после воздействия влаги происходит снижение механических свойств стеклопластика, однако после воздействия повышенных температур свойства возвращаются на уровень исходных значений.

На основании результатов проведенных исследований стеклопластик марки ВПС-42П/Т-64 рекомендован для изготовления заготовок патрубков для СКВ летательных аппаратов, которые соответствуют нормам АП-25 п. 831 по содержанию вредных веществ в воздухе, выделяемых при их эксплуатации.

Библиографический список

1. ОСТ 1 90368–86. Самолеты и вертолеты. Выбор металлических материалов и покрытий для противокоррозионной защиты. 1987. 94 с. URL: <https://gostost.ru/ost-1-90368-86> (дата обращения: 22.07.2020).

2. ГОСТ 9.301–86. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования. М.: Стандартиформ, 2010. 16 с.
3. Томашев Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1959. 592 с.
4. Беркуштис Г.К., Кларк Г.Б. Коррозия металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1963. 314 с.
5. Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. М.: Металлургия, 1989. 103 с.
6. Фомина М.А., Каримова С.А. Анализ коррозионного состояния материалов планера самолетов типа «Су» после длительных сроков эксплуатации // Коррозия: материалы, защита. 2014. №9. С. 20–24.
7. Лукьянычев Д.А., Цыганцов И.А., Хусяинов Ш.М. Создание системы сбора, учета и анализа коррозионных дефектов, возникающих при эксплуатации авиационной техники марки Су // Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях: проблемы и перспективы: материалы II науч.-техн. конф. М., 2015. URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/696.rar> (дата обращения: 27.07.2020).
8. Основы государственной политики Российской Федерации в Арктике на период до 2020 года и дальнейшую перспективу: №Пр-1969 от 18 сентября 2008 г. URL: <https://www.gov.spb.ru/static/writable/ckeditor/uploads/2018/05/14> (дата обращения: 22.07.2020).
9. Стратегия развития Арктической зоны Российской Федерации и обеспечения национальной безопасности на период до 2020 года: №Пр-232 от 8 февраля 2013 г. URL: <https://www.gov.spb.ru/static/writable/ckeditor/uploads/2018/05/14> (дата обращения: 22.07.2020).
10. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жиликов В.П., Жирнов А.Д. Изучение климатической стойкости авиационных материалов // Сб. материалов СО РАН «Пути объединения потенциала науки в интересах решения актуальных фундаментальных и прикладных проблем стратегического развития субъектов РФ». Якутск, 2003. С. 191–196.
11. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
12. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
13. Кириллов В.Н. Исследование климатической стойкости композиционных неметаллических материалов // Сб. тезисов докладов Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные вопросы авиационного материаловедения». М.: ВИАМ, 2007. С. 133–134.
14. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 224 с.
15. Старцев О.В. Старение полимерных авиационных материалов в теплом влажном климате: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М., 1990. 80 с.
16. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Котова Е.А. Механические свойства и влагостойкость ПКМ с повреждениями // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S1. С. 49–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S1-49-55.
17. 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.
18. Андреева А.А. Методика проведения климатических испытаний по оценке стойкости материалов к условиям морского арктического и субарктического климатов // Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате: материалы II Междунар. науч.-техн. конф. М., 2016. URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/890.rar> (дата обращения: 27.07.2020).
19. Вешкин Е.А., Сатдинов Р.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Современные полимерные материалы для изготовления элементов системы кондиционирования воздуха в летательных аппаратах // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: сб. докладов конф. М.: ВИАМ, 2017. С. 16.
20. Нормы летной годности самолетов транспортной категории: АП-25: утв. Постановлением 28-й сессии Совета по авиации и использованию воздушного пространства 11.12.2008. 3-е изд. с поправками 1–6. М.: Авиаиздат, 2009. 267 с.

21. Курицына А.Д. Применение метода микротвердости для определения некоторых свойств полимерных материалов. Методы испытания на микротвердость. М.: Наука, 1965. 264 с.
22. Krumova M., Klingshirn C., Hauptert F., Friedrich K. Microhardness studies of functionally graded polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2001. Vol. 61. P. 557–563.
23. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Исследование микротвердости и склерометрических характеристик связующего УП-2227Н, отвержденного при различных режимах // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №1 (50). С. 39–45. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-39-45.
24. Goyal R.K., Tiwari A.N., Negi Y.S. Microhardness of PEEK/ceramic micro- and nanocomposites: Correlation with Halpin–Tsai model // *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 491 (1–2). P. 230–236.
25. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Госстандарт СССР, 1976. 35 с.
26. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Методология оценки изменения свойств матрицы в объеме полимерных композитов // Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»: материалы V Всерос. науч.-техн. конф. М.: ВИАМ, 2019. С. 219–239.
27. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
28. Барботько С.Л., Кириллов В.Н., Шуркова Е.Н. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов авиационного назначения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №3. С. 56–63.
29. Сатдинов Р.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Стрельников С.В. Воздуховоды низкого давления из ПКМ в летательных аппаратах // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2016. №8 (44). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-8-8-8.

УДК 678

А.Г. Гуняева¹, А.И. Сидорина¹, О.Н. Клименко¹

ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНОГО МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНОГО АРМИРУЮЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-30-39

Приведено описание гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя, представлены результаты определения его свойств. В качестве объекта для исследования рассмотрен углепластик на основе гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.280М и эпоксидного расплавленного связующего. Изготовлены экспериментальные образцы препрегов углепластиков на основе эпоксидного расплавленного связующего и двух типов наполнителей: гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.280М и углеродного равнопрочного наполнителя марки ВТкУ-2.200. Исследованы свойства препрегов и углепластиков, проведен сравнительный анализ полученных результатов. Рассмотрены возможные варианты применения гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя и ПКМ на его основе.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, эпоксидное полимерное связующее, гибридный металлоуглеродный армирующий наполнитель, механические свойства, применение.

A.G. Gunyaeva¹, A.I. Sidorina¹, O.N. Klimenko¹

POLYMERIC COMPOSITE MATERIAL ON THE BASIS OF THE HYBRID METALCARBON REINFORCING FILLER: PROPERTIES AND APPLICATION

The description of hybrid metalcarbon reinforcing filler is provided, results of determination of its properties are provided. As object for research it is considered CFRP on the basis of hybrid metalcarbon reinforcing filler of the VTkU-2.280M brand and the epoxy molten binding. Experimental samples of prepregs CFRP on the basis of epoxy molten binding and two types of fillers are made: hybrid metalcarbon reinforcing filler of the VTkU-2.280M brand and carbon equal strength filler of the VTkU-2.200 brand, properties of prepregs and CFRP are investigated, the comparative analysis of the received results is carried out. Possible options of application of hybrid metalcarbon reinforcing filler and PKM on its basis are considered.

Keywords: polymeric composite materials, epoxy polymeric binding, hybrid metalcarbon reinforcing filler, mechanical properties, application.

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

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) к настоящему времени стали одними из основных конструкционных и функциональных материалов для применения в таких областях промышленности, как авиационная, ракетно-космическая техника, строительство, машиностроение, судостроение и др. [1]. В соответствии с ростом объемов применения повышаются и требования к свойствам ПКМ.

Современные ПКМ представляют собой сочетание различных компонентов, основные из которых – армирующий наполнитель и полимерное связующее. Именно состав и межфазное взаимодействие на границе раздела между этими компонентами имеют решающее значение при получении монолитного ПКМ. Следует также учитывать, что степень реализации свойств конечного композита при его эксплуатации напрямую зависит от правильно подобранных армирующего наполнителя и полимерного связующего. Использование различных технологических приемов позволяет оптимизировать текстильную структуру армирующего наполнителя [2], расположив волокна в матрице (полимерном связующем) композиционного материала таким образом, чтобы добиться наиболее полной реализации преимуществ составляющих его компонентов.

В настоящее время среди ПКМ, применяемых в наукоемких отраслях промышленности, наибольший объем потребления приходится на долю углепластиков – полимерных композитов на основе углеродных армирующих наполнителей различных текстильных форм (жгуты, ткани, ленты, штапельное волокно, 3D-формы и т. д.) [3], пропитанных полимерными связующими различной природы. Наибольшее распространение для применения в авиационной отрасли получили двунаправленные ткани с различными типами плетения (полотно, саржа, сатин, атлас и др.) [4]. При разработке технологии изготовления тканей [5] в качестве сырья применяются углеродные жгуты с различным количеством филаментов (различной линейной плотности) с комплексом физических и упруго-прочностных свойств, позволяющим получить необходимые свойства углепластиков с учетом особенностей применения готового изделия [6]. Углеродные волокна обладают уникальным набором технических характеристик и эксплуатационных свойств: механической прочностью при низкой плотности, устойчивостью к воздействию высоких температур, высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах, хорошими теплоизоляционными свойствами, проводимостью, химической инертностью при неплохих адсорбирующих свойствах. Совокупность этих свойств сверхлегкого углеродного волокна объясняет его ценность и незаменимость во многих отраслях промышленности [7]. Жесткие углеродные волокна воспринимают основные напряжения, возникающие в материале при нагружении, придавая ему повышенные показатели предела прочности и жесткости в направлении ориентации волокон. Уровень прочностных и деформационных характеристик композиционных материалов [8] при условии совместимости армирующих волокон с матрицей определяется свойствами упрочняющих волокон, их размерами, ориентацией и содержанием в композите.

Создание новых уникальных армирующих наполнителей на основе углеродных волокон является актуальной научно-технической задачей [9] и ее успешное решение позволит расширить ассортимент тканых армирующих наполнителей, обладающих свойствами, необходимыми для применения углепластиков на их основе в авиакосмической, а также других отраслях российской промышленности, где ПКМ эксплуатируются в экстремальных условиях.

Для расширения ассортимента углеродных армирующих наполнителей для производства ПКМ на российском рынке во ФГУП «ВИАМ» разработан отечественный гибридный металлоуглеродный армирующий наполнитель из углеродного волокна с вплетенной в его структуру медной проволокой и проведены исследования ПКМ на основе нового наполнителя. Данная ткань является аналогом зарубежной углеродной ткани саржевого переплетения марки Tenax-E DRWF HTA403K-LSP-TW-200 производства компании Teijin Carbon. По требованию заказчика возможно изготовление и производство на мощностях ФГУП «ВИАМ» углеродных наполнителей с вплетенной в структуру медной проволокой различных номиналов (от 0,10 до 0,15 мм) и, соответственно, с различной поверхностной плотностью наполнителя.

Основной идеей при разработке гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя являлось рассмотрение возможности и эффективности его применения для

увеличения электропроводимости ПКМ [10], экранирования двигателей и систем радаров, а также возможное применение в дизайне интерьеров.

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») [11].

Материалы и методы

Исследования и анализ проводили на экспериментальных образцах препрега и углепластика на основе гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.280М (ТУ1-595-11-1798–2019) производства ФГУП «ВИАМ» и эпоксидного расплавного связующего.

Гибридный металлоуглеродный армирующий наполнитель марки ВТкУ-2.280М представляет собой углеродную ткань саржевого плетения из углеродного волокна марки SYT45 3К (производства КНР) с вплетенной в структуру медной мягкой луженой (ММЛ) проволокой толщиной 0,1 мм производства РФ (ТУ16-505.850–75) (рис. 1).

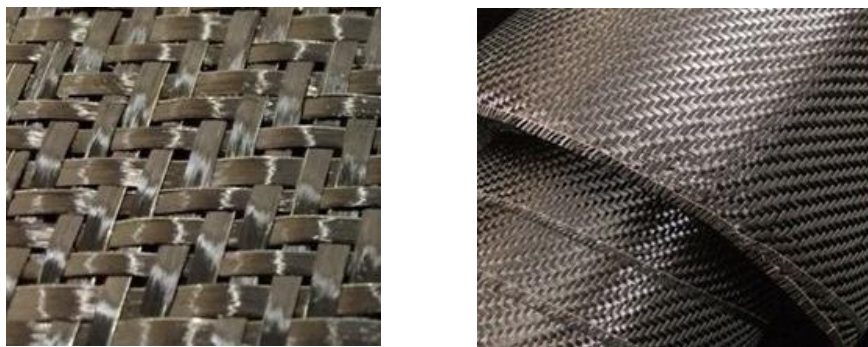


Рис. 1. Гибридный металлоуглеродный армирующий наполнитель марки ВТкУ-2.280М

Основные свойства гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.280М приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.280М

Нити по основе и утку	Поверхностная плотность, г/м ²	Переплетение	Количество нитей на 10 см по основе/утку, шт.		Ширина ткани, мм
			углеродные жгуты 3К	проволока ММЛ-0,1	
Углеродные жгуты 3К и проволока ММЛ-0,1	280±15	Саржа 2/2	50/50	50/50	1000±10

Для проведения исследований взято эпоксидное расплавное связующее на основе модифицированной дифункциональной эпоксидной смолы, полифункциональной смолы, аминного ароматического отвердителя и термопласта. Данное связующее характеризуется высокими значениями вязкости разрушения, температурой стеклования – не менее 160 °С, рабочей температурой – не менее 120 °С. Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного расплавного связующего могут быть переработаны методами прессования, вакуумного и автоклавного формования.

Для оценки влияния вплетенной в структуру углеродного армирующего наполнителя ММЛ проволоки на свойства препрега и углепластика проведено сравнение полученных результатов со свойствами углепластика на основе углеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.200 (ТУ1-595-11-1615–2016) производства ФГУП «ВИАМ» и упомянутого ранее эпоксидного расплавного связующего.

Основные свойства углеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.200 (рис. 2) приведены в табл. 2.



Рис. 2. Углеродный армирующий наполнитель марки ВТкУ-2.200

Таблица 2

Свойства углеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.200

Нити по основе и утку	Поверхностная плотность, г/м ²	Переплетение	Количество нитей на 10 см по основе/утку, шт.	Ширина ткани, мм
Углеродные жгуты 3К	200±10	Саржа 2/2	50/50	1000±10

В данной работе использовали следующие методы исследований:

- реакцию способность определяли в процессе отверждения на термоаналитическом комплексе швейцарской фирмы Mettler Toledo методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК);
- ширину и поверхностную плотность ткани определяли по ГОСТ 29104.1–91, количество нитей на 10 см в ткани – по ГОСТ 29104.3–91;
- физико-механические характеристики определяли по ASTM D792, ASTM D3171, ASTM D3039 и ASTM D6641.

Результаты и обсуждение

Для изготовления экспериментальных образцов препрегов изготовлена партия эпоксидного расплавленного связующего и исследованы его свойства (табл. 3).

Таблица 3

Свойства расплавленного эпоксидного связующего

Свойства	Значения свойств
Внешний вид	Высоковязкая масса светло-желтого цвета без механических включений
Время гелеобразования по гелтаймеру связующего при температуре 145±5 °С, мин	35
Кажущаяся вязкость по Брукфильду при температуре 100±1 °С, Па·с	20
Температура стеклования, °С, по методу ТМА* (не менее)	175
* Термомеханический анализ.	

Температура стеклования связующего составляет 175 °С, что обеспечивает необходимый запас по сохранению исходных упруго-прочностных характеристик ПКМ при рабочей температуре 120 °С. Оптимальное значение вязкости связующего, необходимое для его использования при изготовлении препрега, составляет 8,8 Па·с

и достигается при температуре 100 ± 1 °С. Данный уровень вязкости обеспечивает «сплошность» пленки и гарантирует получение качественных препрегов и ПКМ на их основе с высоким уровнем физико-механических свойств.

Препрег на основе российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М и расплавленного эпоксидного связующего (композиция 1) и препрег на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 и расплавленного эпоксидного связующего (композиция 2) изготовлены по расплавной технологии на установке Coatema BL-2800 во ФГУП «ВИАМ».

Препреги исследованы методом ДСК на реакционную способность [12] в процессе отверждения, результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Значения характеристических температур, теплового эффекта реакции отверждения и времени гелеобразования связующего в образцах экспериментальной партии препрега (композиция 1) в сравнении с применяемым препрегом (композиция 2)

Свойства	Значения свойств для препрега композиции	
	1	2
Температура начала активной реакции отверждения связующего в препреге (скорость нагрева 10 °С/мин), °С	171	170
Температура максимума пика отверждения связующего в препреге, °С	210	209
Тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г	99	98
Время гелеобразования связующего в препреге при температуре 150 ± 2 °С, мин	30	27

Полученные результаты по тепловому эффекту реакции отверждения и времени гелеобразования связующего [13] в образцах препрега (композиция 1) на основе российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М и препрега (композиция 2) на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 подтвердили, что препреги можно перерабатывать по одному режиму формования. Вплетенная в структуру углеродного армирующего наполнителя ММЛ проволока толщиной 0,1 мм не оказывает влияния на реакционную способность в процессе отверждения препрега.

Из экспериментальной партии препрега на основе российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М и препрега на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 по ступенчатому режиму методом автоклавно-вакуумного формования изготовлены плиты, из них вырезаны образцы и исследованы их физические свойства: плотность и толщина монослоя. Результаты приведены в табл. 5. Плиты (рис. 3) выложены из 13 слоев препрега с укладкой $[0^\circ]$.

Таблица 5

Физические характеристики образцов из углепластика на основе препрега из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М и расплавленного эпоксидного связующего (композиция 1) в сравнении с препрегом на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 и расплавленного эпоксидного связующего (композиция 2)

Свойства	Значения свойств для углепластика		
	на основе 13 слоев препрега (композиция 1)	на основе 12 слоев препрега (композиция 2) и 1 слоя препрега (композиция 1)	на основе 13 слоев препрега (композиция 2)
Плотность, г/см ³	1,82	1,60	1,57
Толщина монослоя, мм	0,24	0,20	0,20

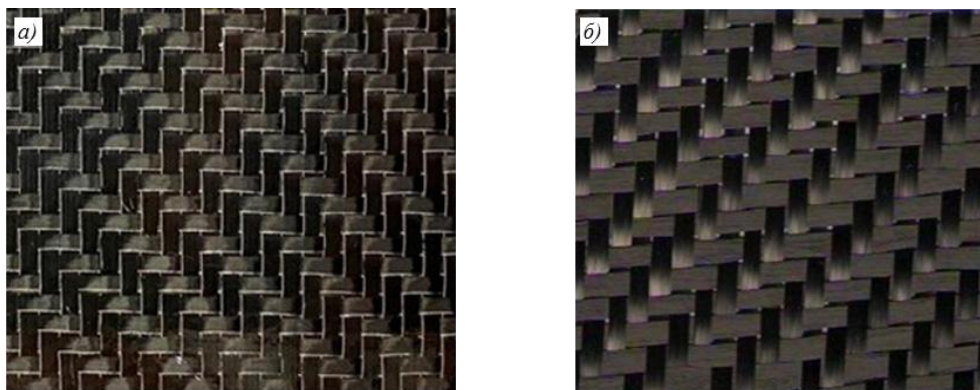


Рис. 3. Плиты из углепластиков на основе гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.280М (а) и углеродного армирующего наполнителя марки ВТкУ-2.200 (б)

Полученные результаты показывают, что вплетенная в структуру углеродного армирующего наполнителя ММЛ проволока толщиной 0,1 мм оказывает влияние на плотность отвержденного углепластика на основе препрега из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М (композиция 1). Плотность материала с вплетенной в структуру углеродного армирующего наполнителя ММЛ проволокой возрастает на 8%. На толщину монослоя медная проволока также оказывает влияние – она увеличивается на 0,04 мм. Один слой препрега из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М (композиция 1) в составе углепластика на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 (композиция 2) не оказывает влияния на его физические свойства.

Исследованы механические свойства углепластика на основе препрега из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М и расплавного эпоксидного связующего (композиция 1) и препрега на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 и расплавного эпоксидного связующего (композиция 2) – определены значения прочности при растяжении и сжатии в направлении приложения нагрузки $[0^\circ]$ при температурах 20 и 120 °С. Результаты приведены в табл. 6 и проведена их оценка.

Таблица 6

Механические характеристики образцов углепластика на основе препрега из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М и расплавного эпоксидного связующего (композиция 1) в сравнении с препрегом на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 и расплавного эпоксидного связующего (композиция 2)

Свойства	Температура испытания, °С	Значения свойств* для углепластика		
		на основе 13 слоев препрега (композиция 1)	на основе 13 слоев препрега (композиция 2)	на основе 12 слоев препрега (композиция 2) и 1 слоя препрега (композиция 1)
Предел прочности при растяжении, МПа	20	<u>650–660</u> 655	<u>840–940</u> 890	<u>820–930</u> 860
	120	<u>500–540</u> 520	<u>730–900</u> 805	<u>720–870</u> 790
Предел прочности при сжатии, МПа	20	<u>500–520</u> 510	<u>680–770</u> 740	<u>700–760</u> 710
	120	<u>390–410</u> 400	<u>570–650</u> 600	<u>550–630</u> 590

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

По результатам проведенных исследований механических свойств образцов из углепластика на основе препрега из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М и расплавного эпоксидного связующего (композиция 1) и углепластика на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 и расплавного эпоксидного связующего (композиция 2) установлено, что вплетенная в структуру углеродного армирующего наполнителя ММЛ проволока толщиной 0,1 мм оказывает влияние на механические характеристики углепластика, что необходимо учитывать при определении области применения материала и воздействующих на материал нагрузок. Значения предела прочности при растяжении (по среднему значению) при 20 °С уменьшаются на 26%, предела прочность при сжатии (по среднему значению) при 20 °С – на 31%. Один слой препрега из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М (композиция 1) в составе углепластика на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 (композиция 2) не оказывает влияния на его механические свойства.

Перспективы применения

Важным фактором, который определяет перспективность применения ПКМ на основе углеродных волокон, является в первую очередь уникальность их характеристик в совокупности с технологичностью, которая позволяет перерабатывать препреги ПКМ на основе углеродных волокон в изделия на различных видах оборудования (автоклав, прессы, вакуумные печи и др.) с минимальными трудовыми и энергетическими затратами.

Основная тенденция применения ПКМ [14] на основе углеродных волокон – это создание крупногабаритных элементов конструкций. Зарубежная и отечественная практика применения углепластиков показала целесообразность их использования прежде всего в авиационной (в конструкциях фюзеляжа, крыльев, хвостового оперения, деталей сборочных единиц (камеры сгорания) двигателей) и автомобильной промышленности (кузова легковых машин и кабины грузовых автомобилей, бамперы, двери, цистерны), судостроении (корпуса морских и речных судов, панели, перегородки, палубная надстройка, корпуса малых тральщиков), станкостроении (вращающиеся детали электрооборудования, станины станков, аккумуляторы кинетической энергии, маховики), строительстве и др. [15].

Приведенный в данной статье углепластик на основе препрега из гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя ВТкУ-2.280М можно рассматривать, например, для применения в качестве электропроводящего (молниезащитного) покрытия для летательных аппаратов с использованием одного слоя на поверхности изделий из углепластика.

Электропроводящие свойства композитов определяются характеристиками волокон. Значение электросопротивления для углеродных волокон составляет от $2 \cdot 10^{-1}$ до 10^8 Ом·м. Используя в углепластике углеродные волокна с различной электропроводностью, можно получать композиты с полупроводниковыми или электропроводящими свойствами.

Ткань представляет собой структуру из переплетенных жгутов, поэтому ее электрофизические свойства должны зависеть от площади поперечного сечения этих волокон. Другой важной для защитного слоя характеристикой является количество жгутов на единице ширины проводника или плотность плетения. В ткани жгуты могут переплетаться различным образом в направлении основы и утка, при этом может меняться их количество, порядок перехлестов и расстояние между ними, а значит и количество контактов между продольными и поперечными жгутами, а также контактов

с прилежащим слоем основного конструкционного материала, на который наносится защита. Поэтому необходимо учитывать такие характеристики, как плотность и характер плетения ткани, которые также влияют на качество электрических контактов между жгутами. Количество узлов переплетения между основой и утком ткани может обеспечивать эффект наличия на поверхности многочисленных «точек привязки» за счет рельефной структуры поверхности с тонким слоем связующего в отдельных точках. Такая структура поверхности провоцирует дробление канала молнии. Эффект дробления канала приводит к увеличению площади контакта канала молнии с поверхностью электропроводящего материала и к снижению удельной эффективной энергии, выделяющейся в каждой точке привязки из канала молнии и, следовательно, к уменьшению объемов разрушений. На основе ранее проведенных научно-исследовательских работ установлено, что саржевые структуры с числом филаментов 3000 при поверхностной плотности 200–280 г/м² обеспечивают более высокую электропроводимость углепластика [7]. Так, с целью увеличения электропроводимости углеродного наполнителя в структуру равнопрочного углеродного наполнителя вплетена медная проволока, что в конечном итоге повышает электропроводимость отформованного углепластика на его основе.

Еще одно применение углепластик на основе препрега из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя марки ВТкУ-2.280М может найти в качестве экранирующего материала от электромагнитного излучения [16].

Для экранирования (защита помещений от частичного или полного проникновения или выхода радиоволн) используется металлическая медная сетка тканого типа с полотняным и саржевым переплетением волокон (проволока утка захватывает сразу две нити основы). В результате перекрестия волокон получаются ячейки. По диаметру волокон и размеру ячеек различают редкие и сетчатые экраны для различного назначения. В свою очередь, сложная морфологическая структура элементарного углеродного волокна, волокнистая структура углепластика в целом и одновременно токопроводность углерода обеспечивают применение углепластика в качестве экрана от электромагнитных излучений. Соответственно, переплетенный гибридный углеродный волокна и металлической медной сетки в металлоуглеродном армирующем наполнителе может найти свое применение в любых устройствах, сооружениях и изделиях, где необходимо обеспечить снижение или гашение электромагнитного излучения в определенном диапазоне.

Для бытового применения возможно использование верхнего слоя препрега на основе российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М в дизайнерских решениях интерьера при изготовлении элементов декора или мебели из углепластика.

Следует учитывать, что для выдачи конкретных рекомендаций по применению в определенных областях промышленности и условиях эксплуатации изделий из ПКМ [17] на основе гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя ВТкУ-2.280М необходимо проведение комплекса исследований.

Заключения

1. Для расширения ассортимента углеродных армирующих наполнителей для производства ПКМ на российском рынке во ФГУП «ВИАМ» разработан отечественный гибридный металлоуглеродный армирующий наполнитель из углеродного волокна и вплетенной в его структуру медной проволоки и проведены исследования ПКМ на основе нового наполнителя.

2. Исследования и анализ проводили на образцах препрега и углепластика из российского гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М и расплавного эпоксидного связующего (композиция 1) в сравнении с углепластиком на основе препрега из углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200 и расплавного эпоксидного связующего (композиция 2) производства ФГУП «ВИАМ», а также проведена оценка свойств углепластика при использовании 12 слоев наполнителя ВТкУ-2.200 и одного слоя гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М.

Вплетенная в структуру углеродного гибридного армирующего наполнителя ММЛ проволока толщиной 0,1 мм:

- не оказывает влияния на реакционную способность в процессе отверждения препрега;

- оказывает влияние на толщину монослоя – увеличение на 0,04 мм;

- оказывает влияние на плотность материала и механические характеристики углепластика на основе препрега из гибридного металлоуглеродного наполнителя ВТкУ-2.280М в сравнении с углепластиком на основе углеродной равнопрочной ткани саржевого плетения ВТкУ-2.200, что необходимо учитывать при определении области применения материала и воздействующих на материал нагрузок.

4. Углепластик на основе препрега из гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя ВТкУ-2.280М можно рассматривать для применения, например, в качестве электропроводящего (молниезащитного) покрытия для летательных аппаратов, в качестве экранирующего от электромагнитного излучения материала, в дизайнерских решениях интерьера при изготовлении элементов декора или мебели из углепластика.

5. Для выдачи конкретных рекомендаций по применению в определенных областях промышленности и условиях эксплуатации изделий из ПКМ на основе гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя ВТкУ-2.280М необходимо проведение комплекса исследований материала.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
2. Сидорина А.И., Гуняева А.Г. Тканые армирующие углеродные наполнители для полимерных композиционных материалов (обзор) // Химические волокна. 2017. №2. С. 20–23.
3. Перепелкин Е.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 360 с.
4. 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.
5. Курносов А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков // Авиационные материалы и технологии. 2018. №1 (50). С. 64–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-64-70.
6. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. №4. С. 331–334.
7. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. СПб.: Научные основы и технологии, 2015. 720 с.
8. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
9. Колпачков Е.Д., Курносов А.О., Петрова А.П., Раскутин А.Е. Гибридные композиционные материалы для авиации на основе волокнистых наполнителей (обзор) // Вопросы материаловедения. 2020. №1 (101). С. 126–138.

10. Гуняева А.Г., Черфас Л.В., Комарова О.А., Куприенко В.М. Проведение испытаний на молниестойкость экспериментальных и конструктивно-подобных образцов, выполненных из углепластика, с молниезащитным покрытием // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №7 (55). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-10-10.
11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
12. 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.-техн. журн. 2016. №1 (37). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-1-99-106.
13. Алексашин 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.
14. Бобович Б.Б. Полимерные конструкционные материалы (структура, свойства, применение). М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2014. 400 с.
15. Молчанов Б.И., Гудимов М.М. Свойства углепластиков и области их применения // Авиационная промышленность. 1997. №3–4. С. 58–60.
16. Тюнина А.В. Композитные материалы: производство, применение, тенденции рынка // Полимерные материалы. 2018. №2. С. 27–29.
17. 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.

УДК 678

А.А. Баранников¹, В.И. Постнов¹, Е.А. Вешкин¹, И.В. Старостина¹

СВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКА МАРКИ ВПС-53К С ПРОЧНОСТЬЮ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-40-50

На основании изучения явления смачивания и теории адгезии проведены исследования поверхности стеклопластика марки ВПС-53К до и после ее обработки плазмой атмосферного давления, являющейся одним из передовых способов подготовки поверхности под различные адгезионные процессы. Рассмотрены два метода определения свободной энергии поверхности – метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле и расширенный метод Fowkes. Получены значения свободной энергии поверхности и ее составляющих по двум рассматриваемым методам. Установлена связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе.

Ключевые слова: адгезия, краевой угол смачивания, свободная энергия поверхности, работа адгезии, стеклопластик, сопротивление отслаиванию.

A.A. Barannikov¹, V.I. Postnov¹, E.A. Veshkin¹, I.V. Starostina¹

LINK BETWEEN THE ENERGY CHARACTERISTICS OF THE SURFACE OF FIBERGLASS OF THE VPS-53K BRAND AND THE STRENGTH OF THE ADHESIVE JOINT BASED ON IT

Based on the study of the wetting phenomenon and the theory of adhesion, the surface of fiberglass of the VPS-53K brand was studied before and after its treatment with atmospheric pressure plasma, which is one of the advanced methods of surface preparation for various adhesion processes. Two methods for determining the free energy of a surface are considered – the OUN's, Wendt's, Rabel's, and Kjelbla's method and the extended Fowkes method. The values of the free energy of the surface and its components are obtained using two methods under consideration. The connection between the energy characteristics of the surface of fiberglass of the VPS-53 K brand and the strength of the adhesive joint based on it is established.

Keywords: adhesion, contact angle, free surface energy, work of adhesion, fiberglass, resistance to delamination.

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

Введение

В настоящее время в самолето- и вертолетостроении появилось много новых конструктивных материалов – как металлических, так и неметаллических [1–4]. Применение конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) – одно из самых перспективных направлений при создании летательных аппаратов (ЛА), что связано с интегральностью конструкций и снижением в них доли крепежных элементов. В связи с возрастанием использования ПКМ в конструкциях ЛА [5], в частности вертолетов, распространенным методом их изготовления и соединения становится склеивание.

В работе [6] отмечено, что 70% разрушений клеевых соединений происходит в тех зонах, где наблюдается низкая адгезия поверхностей склеиваемых деталей. Известно, что явление адгезии лежит в основе образования прочного клеевого соединения между твердым телом (субстратом) и клеящим составом (адгезивом), являющимися основными компонентами адгезионного соединения и характеризующимися обратимой термодинамической работой адгезии (W_a), непосредственно указывающей на потенциальную способность материала к межфазному взаимодействию [7]. Помимо работы адгезии, важнейшей характеристикой при описании адгезионных взаимодействий «адгезив–субстрат» является свободная энергия поверхности (СЭП) на границе «твердое тело–жидкость» (γ_{SL}) [8], которая описывает энергетическое состояние твердой поверхности (субстрата) и непосредственно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, приводящего к сцеплению молекул в конденсированных фазах. При этом СЭП может быть критерием оценки защитных и эксплуатационных свойств ПКМ [9].

Методология определения работы адгезии и СЭП основывается на явлении смачивания, которое количественно характеризуется краевым углом смачивания θ тестовых жидкостей к исследуемой поверхности.

Известно [8, 10–19], что ПКМ по своей природе обладают низкой смачиваемостью: $\theta > 90$ градусов. Одним из способов ее улучшения являются обработка и модификация (функционализация, активация) поверхности ПКМ с использованием плазмы атмосферного давления (ПАД), в результате чего улучшается адгезия жидкого компонента к поверхности ПКМ благодаря увеличению ее СЭП. Проведенные ранее исследования показали, что ПАД повышает полярную составляющую СЭП материала, которая находится в прямой корреляции с адгезионной прочностью. При этом высокой прочности адгезионного соединения в рамках адсорбционной (молекулярной) теории адгезии достигают в тех случаях, когда адгезив и субстрат обладают полярными функциональными группами [7].

Кроме того, в работе [6] отмечено, что стеклопластик марки ВПС-53К (далее – стеклопластик) имеет низкие адгезионные свойства к клеям «холодного» отверждения. Однако после обработки поверхности стеклопластика ПАД наблюдаются уменьшение показателя краевого угла смачивания тестовых жидкостей и рост адгезионного взаимодействия поверхности стеклопластика с адгезивом (клей марки ВК-27).

Целью данной работы является установка связи энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе путем:

- исследования поверхности стеклопластика до и после обработки ПАД, основанном на изучении явления смачивания тестовыми жидкостями;
- определения СЭП и ее составляющих, так как полную информацию о явлении смачиваемости дает знание полярных (γ_{SL}^p) и дисперсионных (γ_{SL}^d) составляющих значений СЭП;
- определения работы адгезии.

Материалы и методы

В исследовании в качестве основных элементов клеевого соединения использовали следующие виды материалов: стеклопластик марки ВПС-53К (ТУ1-595-25-1496–2015); клей марки ВК-27 (ТУ1-595-14-692–2008); стеклопластик марки СТ-69Н (ТУ1-595-10-631–2001; жесткая подложка).

Стеклопластик (рис. 1) представляет собой лист толщиной $0,35 \pm 0,05$ мм и размером 450×450 мм с лицевой и тыльной сторонами, изготовленный методом прессования.



Рис. 1. Вид стеклопластика марки ВПС-53К

Лицевая сторона обладает глянцевой поверхностью, полученной в процессе изготовления стеклопластика оттиском с поверхности цулаги. Цулага представляет собой лист из нержавеющей стали толщиной 1 мм, имеющий с двух сторон глянцевую поверхность, предварительно обработанную антиадгезионной разделительной системой Freekote 770-NC. Тыльная сторона имеет шероховатую поверхность, полученную в результате снятия «жертвенного» слоя – ткани технической разделительной «Р-ТЕКС» марки Р85ПА (ТУ8388-010-30189225–2015). Эта сторона является поверхностью для формирования клеевого соединения «стеклопластик–адгезив–жесткая подложка» в серийной технологии. В данной работе исследуются обе поверхности – до и после обработки ПАД.

Перед обработкой листы стеклопластика разрезали на заготовки толщиной $0,35 \pm 0,05$ мм и размером 300×150 мм. Длинная сторона заготовки параллельна направлению армирования $[0^\circ]$ стеклопластика.

До и после проведения обработки исследовали шероховатость обеих поверхностей стеклопластика. Измерения проводили с помощью профилометра Mitutoyo Surftest SJ-210 в направлении армирования $[0^\circ]$ стеклопластика.

Исследование смачиваемости, определение СЭП и ее составляющих, а также работы адгезии обеих поверхностей стеклопластика до и после обработки ПАД выполняли с использованием прибора автоматизированного оптического анализатора для измерения краевого угла смачивания OCA-15EC, программного обеспечения (ПО) SCA 20, 21, 22 и тестовых жидкостей: дистиллированной воды (ГОСТ Р 58144–2018) – жидкость 1, глицерина (ЧДА; ГОСТ 6824–96) – жидкость 2 и Формамида (чистый для лабораторных исследований; ТУ6-09-3884–84) – жидкость 3. Исследования проводили при температуре окружающей среды 20 ± 3 °С и относительной влажности 50–55%. Для определения СЭП в работе использовали метод Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле (ОВРК) и расширенный метод Fowkes. Дозировку капель выполняли автоматизированно со скоростью 0,5 мл/с, размер капли составлял 3 мкл.

В табл. 1 представлены значения поверхностного натяжения тестовых жидкостей γ_{LV} при температуре 20 °С и компоненты, обусловленные дисперсионными (γ_{LV}^d) и полярными (γ_{LV}^p) межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз для метода ОВРК, взятых из базы данных ПО.

Таблица 1

Поверхностное натяжение тестовых жидкостей при температуре 20 °С и компоненты, обусловленные дисперсионными и полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз для метода ОВРК

Тестовая жидкость	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p	Значения, взятые из
	мН/м			
1	72,8	26	46,8	Gebhardt
2	64	34	30	Van Oss et al.

В табл. 2 представлены значения поверхностного натяжения тестовых жидкостей γ_{LV} при температуре 20 °С и компоненты, обусловленные дисперсионными (γ_{LV}^d), водородными (γ_{LV}^H) и другими полярными (γ_{LV}^P) межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз для расширенного метода Fowkes.

Таблица 2

**Поверхностное натяжение тестовых жидкостей при температуре 20 °С
и компоненты, обусловленные дисперсионными, водородными
и другими полярными межмолекулярными взаимодействиями
в объеме жидких фаз для расширенного метода Fowkes**

Тестовая жидкость	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^H	γ_{LV}^P	Значения, взятые из
	мН/м				
1	72,8	29,1	42,4	1,3	Chen et al.
2	63,4	37,4	25,8	0,2	
3	58,2	35,1	21,5	1,6	

В процессе обработки заготовка располагалась таким образом, чтобы направление армирования [0°] стеклопластика совпадало с направлением движения портала раскройного комплекса Setec Jumbo Cutter по оси X. Обработку же вели в направлении, перпендикулярном движению портала плоттера (зигзагом с шагом 2 мм), с помощью генератора плазмы атмосферного давления Monojet Standart (по режиму 14, указанному в работе [6]), установленного на раскройном комплексе Setec Jumbo Cutter для обеспечения равномерной обработки.

После проведения обработки ПАД заготовку стеклопластика склеивали с жесткой подложкой размером 150×150×2 мм при помощи адгезива. Склеивание выполняли в прессе при удельном давлении 0,2 Па и изотермической выдержке при температуре 60±5 °С в течение 1 ч с последующим охлаждением под давлением до температуры 40 °С. Следует отметить, что микрорельеф поверхности жесткой подложки сформирован снятием «жертвенного» слоя – ткани технической разделительной марки Р85ПА. Затем заготовки образцов клеевых соединений передавали на механическую обработку, где с использованием станка гидроабразивной резки Maxiem 0707 из них вырезали стандартные образцы по ГОСТ Р 57832–2017.

Прочность клеевого соединения на основе стеклопластика определяли по ГОСТ 57832–2017 на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z050 методом сопротивления отслаиванию клеевых соединений.

Результаты и обсуждение

В табл. 3. представлены результаты измерения шероховатости поверхности по показателю R_z (высоте измеряемых неровностей, определяемой по 10 основным точкам в мкм) на лицевой и тыльной сторонах стеклопластика до и после обработки ПАД.

Таблица 3

**Шероховатость поверхности на лицевой и тыльной сторонах стеклопластика
до и после обработки плазмой атмосферного давления (ПАД)**

Сторона поверхности	Шероховатость по показателю R_z^* , мкм	
	до обработки	после обработки
Лицевая	<u>0,94–1,30</u> 1,12	<u>1,70–2,30</u> 2,00
Тыльная	<u>45,56–55,00</u> 50,28	<u>52,90–55,50</u> 54,20

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Видно, что шероховатость поверхности после обработки ПАД увеличивается на обеих сторонах стеклопластика. При этом наблюдается большой разброс значений шероховатости поверхности как на образцах до обработки, так и на образцах, прошедших обработку. Разница в шероховатости поверхностей, в сравнении с шероховатостью до и после обработки ПАД, составила ~ 1 мкм на лицевой стороне и ~ 4 мкм – на тыльной. Такое изменение шероховатости, возможно, заключается в самом процессе обработки. Согласно работе [12], в процессе обработки ПАД поверхности стеклопластика происходят одновременно ее очистка, травление и функционализация (активация). За счет ионной бомбардировки поверхность очищается физически, при этом увеличивается ее шероховатость с 5 до 30 мкм, что подтверждается результатами, полученными в работах [6, 11–20]. Следует отметить, что структура поверхности стеклопластика, получаемая в процессе совместного формования двух внешних слоев стеклоткани марки Т-64(ВМП)-78 [21, 22], направление основы которых совпадает с направлением армирования $[0^\circ]$ стеклопластика, и внутреннего слоя – клевого препрега марки КМКС-2МР.120.РВМПН.30 на основе стеклоровинга РВМПН-10-600, клевого связующего марки ВСК-14-2МР на эпоксидной основе [23, 24], направление основы которого перпендикулярно направлению армирования $[0^\circ]$, также может оказывать воздействие на изменение шероховатости. Предполагается, что основное воздействие оказывает поверхностная структура стеклоткани марки Т-64(ВМП)-78, что подтверждается измерением шероховатости тыльной поверхности стеклопластика как в направлении его армирования $[0^\circ]$, так и в перпендикулярном направлении [6]. Косвенно это подтверждает форма отпечатка капли тестовой жидкости 2, нанесенной на обработанную поверхность ПАД (рис. 2). Отпечаток имеет выраженную эллипсовидную форму. Направление большей полуоси совпадает с направлением армирования $[0^\circ]$ стеклопластика. Длина большей полуоси составляет 8 мм, малой полуоси 6 мм.

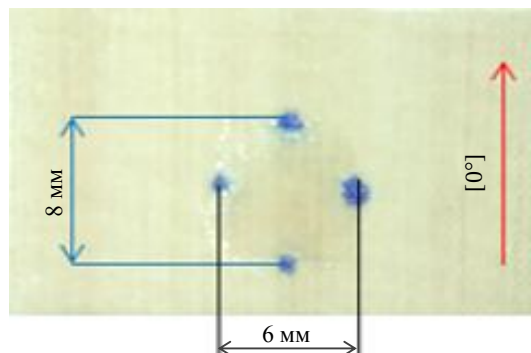


Рис. 2. Вид отпечатка капли тестовой жидкости 2, нанесенной на обработанную плазмой атмосферного давления поверхность

Схожая картина наблюдается и на лицевой стороне стеклопластика. Полученные результаты впоследствии, как покажут результаты измерения краевого угла смачивания, оказывают влияние на определение СЭП и работы адгезии.

В табл. 4 представлены результаты измерений краевого угла смачивания тестовых жидкостей на поверхности стеклопластика до и после обработки ПАД.

Как видно из результатов измерений, шероховатость изменяет равновесный краевой угол смачивания на поверхности стеклопластика до обработки ПАД, в результате чего повышается кажущаяся смачиваемость, что соответствует теории, основанной на анализе уравнения Венцеля–Дерягина. На поверхности стеклопластика после обработки ПАД данный эффект усиливается за счет активации его поверхности. При этом следует отметить, что анализ кинетических кривых смачивания до обработки поверхности стеклопластика ПАД, получаемых в процессе измерений, выявил следующее: размеры

капель жидкостей 2 и 3 на исследуемых поверхностях демонстрируют относительно стабильное поведение по истечении первых двух минут после их нанесения (рис. 3).

Таблица 4

Краевой угол смачивания тестовых жидкостей на поверхности стеклопластика до и после обработки плазмой атмосферного давления (ПАД)

Тестовая жидкость	Краевой угол смачивания*, градус			
	на лицевой стороне		на тыльной стороне	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
1	$\frac{78-94}{86}$	$\frac{21-24}{22}$	$\frac{74-90}{82}$	0
2	$\frac{73-77}{75}$	$\frac{16-18}{17}$	$\frac{71-74}{72}$	0
3	$\frac{66-75}{70}$	$\frac{24-26}{25}$	$\frac{59-71}{65}$	0

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

Тестовая жидкость 1 продемонстрировала довольно устойчивые значения сразу после нанесения ее на поверхность, однако одновременно с этим происходит уменьшение капли в размере – предположительно из-за ее испарения (рис. 3). Поэтому краевой угол смачивания θ измеряли сразу после нанесения, как это рекомендует стандарт DIN 55660-2:2011. Измерение краевого угла смачивания θ для жидкостей 2 и 3 в дальнейшем проводили по истечении 2 мин после нанесения, что также подтверждается результатами исследований в работе [8].

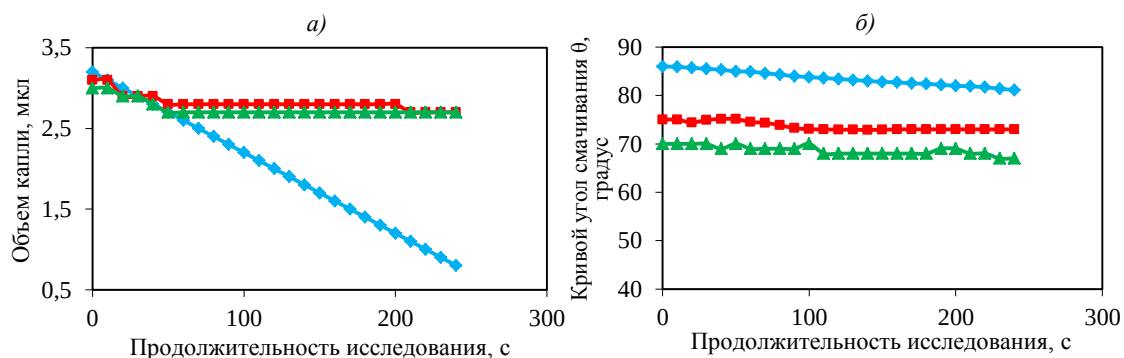


Рис. 3. Кинетические кривые смачивания до обработки плазмой атмосферного давления поверхности стеклопластика жидкостями: 1 (◆), 2 (■) и 3 (▲)

В табл. 5 показаны результаты определения СЭП и ее составляющих по данным, представленным в табл. 1 и 4 (коэффициент корреляции составил 1). Расчет проводили на основе метода ОВРК: для его выполнения требуются как минимум две тестовые жидкости с известным поверхностным натяжением и компонентами, обусловленными дисперсионными и полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз [25].

Таблица 5

Свободная энергия поверхности (СЭП) и ее составляющие для метода ОВРК

Сторона поверхности	Состояние поверхности	Значения СЭП, мН/м		
		γ_{sv}	γ_{sv}^d	γ_{sv}^p
Лицевая	До обработки ПАД	25,95	17,21	8,74
	После обработки ПАД	73,04	8,78	64,26
Тыльная	До обработки ПАД	30,25	24,7	5,56
	После обработки ПАД	78,02	10,68	67,34

В табл. 6 показаны результаты определения работы адгезии по данным, представленным в табл. 1 и 5.

Таблица 6

Сторона поверхности	Адгезия для метода ОВРК	
	Адгезия, мН/м, при состоянии поверхности	
	до обработки ПАД	после обработки ПАД
Лицевая	81,75	131,1
Тыльная	83,35	136,8

В табл. 7 показаны результаты определения СЭП и ее составляющих по данным, представленным в табл. 2 и 4 (коэффициент корреляции до обработки ПАД поверхности составил 1, после обработки 0,99). Расчет проводили на основе расширенного метода Fowkes: для его выполнения требуется как минимум три тестовые жидкости с известным поверхностным натяжением и компонентами, обусловленными дисперсионными, водородными и другими полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз. Данный метод рекомендуется [25] для исследований поверхностей, обработанных различными видами плазменной обработки и коронным разрядом.

Таблица 7

**Свободная энергия поверхности (СЭП) и ее составляющие
для расширенного метода Fowkes**

Сторона поверхности	Состояние поверхности	Значения СЭП, мН/м			
		γ_{sv}	γ_{sv}^d	γ_{sv}^H	γ_{sv}^P
Лицевая	До обработки ПАД	26,83	18,29	6,69	1,84
	После обработки ПАД	78,34	9,3	69,03	0
Тыльная	До обработки ПАД	34,46	27,69	2,75	4,03
	После обработки ПАД	83,09	11,3	71,79	0

В табл. 8 представлены результаты определения работы адгезии по результатам, полученным в табл. 2 и 7.

Таблица 8

Сторона поверхности	Адгезия для расширенного метода Fowkes	
	Адгезия, мН/м, при состоянии поверхности	
	до обработки ПАД	после обработки ПАД
Лицевая	81,4	129,13
Тыльная	88,9	134,5

Поверхность стеклопластика до ее обработки ПАД – гидрофильная, что подтверждается результатами, представленными в табл. 4. Согласно теории адгезии, гидрофильность характеризуется высокой смачиваемостью. Смачивание твердой поверхности жидкостью соблюдается в случае выполнения следующего условия, градус: $0 < \theta < 90$. Однако данные, представленные в табл. 5 и 7, указывают на то, что смачиваемость поверхности стеклопластика недостаточная и характеризуется гидрофобностью. О гидрофобности поверхности свидетельствует и показатель дисперсионной составляющей СЭП: чем он выше, тем более гидрофобной становится поверхность. Как видно из результатов исследований поверхности стеклопластика до ее обработки ПАД, дисперсионная составляющая СЭП значительно преобладает над ее полярной составляющей.

Воздействие на поверхность ПАД положительно сказывается на увеличении СЭП. Из данных, представленных в табл. 5, видно, что СЭП лицевой стороны стеклопластика после обработки ее ПАД увеличилась в ~2,8 раза по сравнению с исходными значениями.

На тыльной стороне стеклопластика после ее обработки ПАД СЭП увеличилась в ~2,6 раза по сравнению с исходными результатами.

Сравнивая между собой полученные результаты СЭП лицевой и тыльной сторон стеклопластика, можно отметить, что СЭП тыльной стороны стеклопластика больше в ~1,1 раза. При этом значения дисперсионной составляющей СЭП у тыльной стороны также высокие, что, возможно, связано с влиянием повышенной шероховатости поверхности.

После обработки лицевой поверхности стеклопластика ПАД полярная составляющая СЭП возрастает в ~7,4 раза, после обработки тыльной стороны стеклопластика – в ~11,5 раза, по сравнению с исходными значениями (табл. 5). Одновременно наблюдается уменьшение дисперсионных составляющих СЭП. При этом значения дисперсионной и полярной составляющих СЭП тыльной стороны стеклопластика больше, чем лицевой.

Данные, представленные в табл. 6, могут указывать на увеличение работы адгезии в 1,6 раза после обработки ПАД обеих сторон стеклопластика.

Кроме того, результаты, показанные в табл. 7 и 8, имеют похожие значения. Однако полярная составляющая СЭП по расширенному методу Fowkes, в отличие от метода ОВРК, состоит из двух составляющих – водородных и других полярных межмолекулярных взаимодействий. Водородные межмолекулярные взаимодействия обладают более высокой энергией связи по сравнению с дисперсионными и диполь-дипольными взаимодействиями, и смачиваемость в значительной степени будет зависеть от способности поверхности образовывать водородные межмолекулярные взаимодействия [26]. В этой связи следует отметить: в результате обработки лицевой и тыльной поверхностей стеклопластика ПАД наблюдается значительный рост водородных межмолекулярных взаимодействий.

В табл. 9 представлены результаты механических испытаний клеевых соединений «стеклопластик–клей ВК-27–жесткая подложка» по ГОСТ Р 57832–2017. На рис. 4 показан вид образцов после механического испытания до и после обработки ПАД.

Таблица 9

**Сопротивление отслаиванию клеевых соединений
«стеклопластик–клей ВК-27–жесткая подложка» до и после обработки
плазмой атмосферного давления (ПАД)**

Сторона поверхности	Сопротивление отслаиванию*, Н/мм	
	до обработки ПАД	после обработки ПАД
Лицевая	$\frac{0,3-0,9}{0,6}$	$\frac{1,69-2,01}{1,85}$
Тыльная	$\frac{0,04-0,06}{0,05}$	$\frac{1,63-2,07}{1,81}$

* В числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – средние.

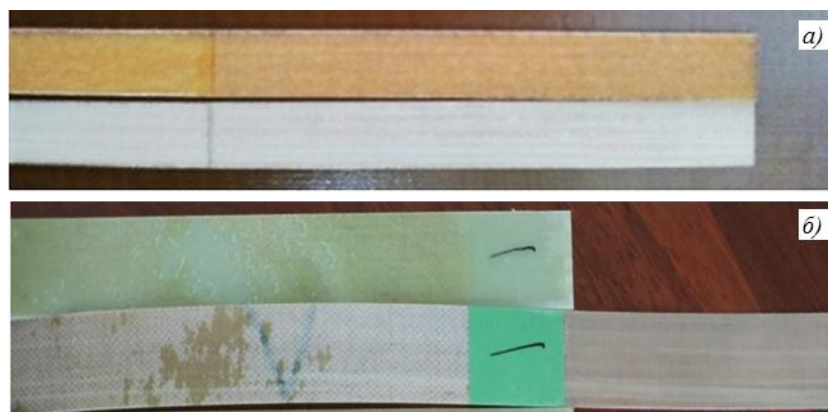


Рис. 4. Вид образцов после механического испытания до (а) и после (б) обработки ПАД

Из данных, представленных в табл. 9, видно, что сопротивление отслаиванию клеевого соединения «стеклопластик–клей ВК-27–жесткая подложка» возросло после обработки ПАД поверхности лицевой стороны в ~ 3 раза, тыльной стороны – в ~ 36 раз. Это можно объяснить следующим образом. Из теории адгезии известно, что сила межмолекулярного взаимодействия между каплей (и, как следствие, адгезива) и твердой поверхностью напрямую зависит от соотношения полярной и дисперсионной частей СЭП и поверхностного натяжения: чем сильнее совпадение, тем больше возможность межмолекулярных взаимодействий между двумя фазами и лучше смачиваемость и адгезия. Наглядно это демонстрируется на рис. 5 [3] (σ_1 – поверхностное натяжение адгезива; σ_1^d – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения адгезива; σ_1^p – полярная составляющая поверхностного натяжения адгезива; σ_2 – СЭП стеклопластика; σ_2^d – дисперсионная составляющая СЭП стеклопластика; σ_2^p – полярная составляющая СЭП стеклопластика).

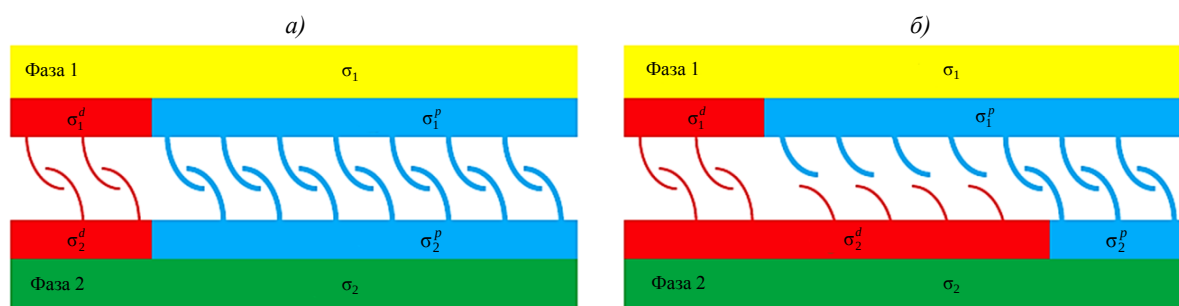


Рис. 5. Межмолекулярные взаимодействия – прочное (а) и непрочное (б) – между двумя фазами

В связи с этим можно предположить, что низкая прочность клеевых соединений на основе стеклопластика с необработанной поверхностью ПАД (табл. 9) объясняется схемой, представленной на рис. 5, б, где в качестве фазы 1 выступает адгезив, а в качестве фазы 2 – стеклопластик, что также наглядно демонстрирует характер разрушения образцов (рис. 4, а) после механического испытания по ГОСТ Р 57832–2017 – адгезионный по адгезиву.

Повышенная прочность клеевых соединений на основе стеклопластика с обработанной поверхностью ПАД (табл. 9) объясняется схемой, представленной на рис. 5, а, где в качестве фазы 1 выступает адгезив, а в качестве фазы 2 – стеклопластик, что также наглядно демонстрирует характер разрушения образцов (рис. 4, б) после механического испытания по ГОСТ Р 57832–2017 – смешанный (как адгезионный, так и когезионный).

Результаты, представленные в табл. 6 и 8, коррелируют с результатами, представленными в табл. 9, а именно – в увеличении усилия разделения контактирующих фаз (капля тестовой жидкости и поверхности стеклопластика) и прочности клеевых соединений.

Заключения

Проведено исследование поверхности стеклопластика с его лицевой и тыльной сторон до и после обработки ПАД. Результаты исследования показали, что обработка поверхности стеклопластика ПАД уменьшает значение краевого угла смачивания, что улучшает смачиваемость поверхности. Одновременно с этим увеличивается шероховатость поверхности стеклопластика, что обусловлено самим процессом обработки. Отмечено также, что шероховатость оказывает влияние на уменьшение краевого угла смачивания и на увеличение показателя СЭП лицевой и тыльной сторон стеклопластика.

Определены СЭП стеклопластика с лицевой и тыльной сторон и ее составляющие до и после обработки поверхности стеклопластика ПАД. Установлено, что после обработки ПАД СЭП увеличивается как на лицевой стороне стеклопластика, так и на тыльной. При этом СЭП на тыльной стороне больше, чем на лицевой. Это обусловлено ее высокой шероховатостью. Наблюдается также значительное увеличение полярной составляющей, характеризующей активность поверхности в процессе склеивания. Используемые в определении СЭП и ее составляющих метод ОВРК и расширенный метод Fowkes дают схожие результаты.

Определена работа адгезии как до, так и после обработки ПАД поверхности стеклопластика. Установлено, что после обработки наблюдается значительное увеличение данного показателя. Следует отметить, что рост значения работы адгезии коррелирует с ростом сопротивления отслаиванию клеевого соединения «стеклопластик–клей ВК-27–жесткая подложка».

Таким образом, установлена связь энергетических характеристик поверхности стеклопластика марки ВПС-53К с прочностью клеевого соединения на его основе.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. №2. С. 41–46.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Подживотов Н.Ю., Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ерасов В.С. и др. Слоистые металлополимерные материалы в элементах конструкции воздушных судов // Перспективные материалы. 2016. №10. С. 5–19.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
6. Баранников А.А., Постнов В.И., Вешкин Е.А., Стрельников С.В. О роли подготовки поверхности стеклопластика под склеивание // Клеи. Герметики. Технологии. 2019. №6. С. 19–27.
7. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 68 с.
8. Краус Э. Повышение прочности клеевых соединений полимерных материалов путем лазерной и плазменной обработки поверхности: дис. ... канд. техн. наук. Казань: КНИТУ, 2017. 184 с.
9. Данченко Ю.М. Регулирование свободной поверхностной энергии эпоксидных полимерных материалов с использованием минеральных наполнителей // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3. №2. С. 56–63.
10. Лангер М., Отто Д. Методы исследования поверхностных характеристик полимеров после плазменной обработки. Сравнительный анализ // Анализ и контроль: технологии, приборы, решения. 2018. №2 (39). С. 2–7.
11. Williams T.S., Yu H., Hicks R.F. Atmospheric pressure plasma activation of polymers and composites for adhesive bonding: a Critical Review // Reviews of Adhesion and Adhesives. 2013. Vol. 1. No. 1. P. 46–87. DOI: 10.7569/RAA.2013.097302.
12. Serrano J.S. Surface modifications of composite materials by atmospheric pressure plasma treatment: PhD thesis. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2011. 302 p. URL: https://ciencia.urjc.es/bitstream/10115/11379/1/Thesis_June%202011%20JSS-SLU-AUF_v5.pdf (дата обращения: 15.05.2020).

13. Gleich H. Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie: dis. Universtät Duisburg-Essen, 2004. 103 p. URL: https://duepublico2.uni-due.de/servlets/MCRFileNodeServlet/duepublico_derivate_00005593/gleichdiss.pdf (дата обращения: 15.05.2020).
14. Rodríguez B.N. Pre-Treatment for adhesive bonding of aerospace composite components: PhM thesis. London: Brunel University, 2016. 133 p. URL: <https://bura.brunel.ac.uk/bitstream/2438/14669/1/FulltextThesis.pdf> (дата обращения: 15.05.2020).
15. Al-Maliki H.L.R. Adhesive and tribological behaviour of cold atmospheric plasma-treated polymer surfaces: PhD Dissertation. Gödöllő: Szent István University, 2018. 115 p. URL: https://szie.hu/sites/default/files/hayder_lateef_dissertation.pdf (дата обращения: 15.05.2020).
16. Lisco F., Shaw A., Wright A. et al. Atmospheric-pressure plasma surface activation for solution processed photovoltaic devices // *Solar Energy*. 2017. Vol. 146. P. 287–297.
17. Kostova K.G., Nishimea T.M.C., Castroa A.H.R., Tothb A., Hein L.R.O. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 367–375.
18. Akiyama H., Hasegawa K., Sekigawa T., Yamazaki N. Atmospheric pressure plasma treatment for composites bonding // *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*. 2018. Vol. 55. No. 2. P. 1–5.
19. Lucchetta G. Experimental analysis of atmospheric plasma treatment and resin optimization for adhesive bonding of carbon fiber/epoxy composites. URL: http://tesi.cab.unipd.it/48832/1/Tesi_ANTONELLO_Julien.pdf (дата обращения: 15.05.2020).
20. Баранников А.А., Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В. Структурные исследования клеевых соединений листов стеклопластика ВПС-53К, обработанных плазмой атмосферного давления // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2020. №3. С. 27–33. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-3-27-33.
21. Постнов В.И., Плетинь И.И., Вешкин Е.А., Старостина И.В., Стрельников С.В. Технологические особенности производства тонколистовых обшивок лопастей вертолета из конструкционного стеклопластика ВПС-53К // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2016. Т. 18. №4 (3). С. 186–188.
22. Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е. Клеевые препреги и слоистые материалы на их основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №2. С. 19–21.
23. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Аниховская Л.И. Клеящие материалы в конструкции лопастей вертолетов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2016. №7 (43). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-7-7.
24. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Мельников Д.А., Беседнов К.Л., Павлюк Б.Ф. Исследование свойств отвержденных клеевых связующих // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2017. №10 (58). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-6-6.
25. Operating manual OCA 15EC: Version 1.0; English; Valid as of firmware version 10.27, and SCA software version 4.4.1 Build 1046. Data Physics Instruments GmbH. URL: <https://vdocuments.site/manual-sca20-u.html> (дата обращения: 15.05.2020).
26. Thomsen F. Practical Contact Angle Measurement (5). Custom – made models: from contact angle to surface free energy: KRUS Technical Note TN315e. P. 1–6. URL: https://warwick.ac.uk/fac/cross_fac/sciencecity/programmes/internal/themes/am2/booking/dropsha-peanalyser/practical_contact_angle_measurement_5.pdf (дата обращения: 15.06.2020).

УДК 666.3:620.1

Ю.Е. Лебедева¹, А.Н. Афанасьев-Ходыкин¹,
Г.М. Прокопченко¹, А.А. Шавнев¹, Д.И. Серебряков²

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО КОНСТРУКТИВНО-ПОДОБНОГО ОБРАЗЦА СЕКТОРА СОПЛОВОГО АППАРАТА И ПРОВЕДЕНИЕ ЕГО ИСПЫТАНИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500 °С

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-51-62

Проведено исследование взаимодействия керамического композиционного материала (ККМ) системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$ со сплавом ЭП648 в процессе высокотемпературной пайки. Наименьшей эрозионной активностью как по отношению к ККМ, так и к сплаву ЭП648 обладает припой ВПр50. Изготовлен экспериментальный конструктивно-подобный образец сектора соплового аппарата с применением прототипов неохлаждаемой сопловой лопатки из ККМ, испытания которого проведены при температуре 1500 °С. Следов уноса материала с поверхности ККМ не обнаружено.

Ключевые слова: керамический композиционный материал, карбид кремния, сектор соплового аппарата, сплав ЭП648, пайка, высокотемпературные испытания.

Yu.E. Lebedeva¹, A.N. Afanasev-Hodikin¹,
G.M. Prokopchenko¹, A.A. Shavnev¹, D.I. Serebryakov²

OBTAINING OF EXPERIMENTAL CONSTRUCTIONALLY SIMILAR SAMPLE OF THE NOZZLE ASSEMBLY SECTOR AND CARRYING OUT ITS TESTS AT TEMPERATURE OF 1500 °C

The interaction of the $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$ system ceramic composite material (CCM) with the EP648 alloy in the process of high-temperature brazing was studied. The smallest erosion activity both in relation to CCM, and to the EP648 alloy, has HMP solder VPr50. An experimental constructionally similar sample of the nozzle assembly sector was made using uncooled nozzle blade prototypes from CCM. Tests of an experimental constructionally similar sample of the nozzle assembly sector at a temperature of 1500 °C were carried out. No traces of material ablation from the surface of the CMC were found.

Keywords: ceramic composite material, silicon carbide, nozzle assembly sector, alloy EP648, soldering, high temperature tests.

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 унитарное предприятие «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «Central Institute of Aviation Motors after P.I. Baranov» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: info@ciam.ru

Введение

Одним из направлений совершенствования рабочих характеристик турбин современных вертолетных двигателей является применение в их конструкции более жаростойких и легких конструкционных материалов, по сравнению с используемыми в настоящее время жаропрочными сплавами.

Разработка сложнопрофильных изделий на основе керамических композиционных материалов (ККМ) является сложной и нетривиальной задачей. В связи с этим актуальным представляется развитие новых технологических подходов к созданию элементов конструкции газотурбинного двигателя из ККМ, таких как неохлаждаемые сопловые лопатки. Разработкой технологий создания элементов конструкции турбин низкого и высокого давления из ККМ (роторных, статорных и сопловых лопаток, над-роторных вставок, сектора турбины высокого давления) на протяжении многих лет занимаются ведущие фирмы – производители материалов (Allied Signal, Kyocera, АО «ОНПП «Технология им. А.Г. Ромашина») и двигателестроительные организации (General Electric, Pratt & Whitney, Rolls-Royce, Solar Turbines, Honeywell, Snecma, MTU, Kawasaki, ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова» – ЦИАМ).

Разработка способов крепления элементов конструкций из керамических и металлических материалов является актуальной задачей в связи с тем, что в последнее время повышаются требования к теплонагруженным узлам двигательных установок и все больше работ проводится по получению деталей из керамических композиционных материалов. Одним из способов крепления является высокотемпературная пайка. Для пайки никелевых жаропрочных сплавов широкое распространение в авиационной промышленности получили сложнолегированные никелевые жаропрочные и никель-медь-марганцевые припои серии ВПр [1–4]. Наиболее массовое применение в промышленности получили припои, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Припой серии ВПр разработки ФГУП «ВИАМ»

Марка припоя	Паяемые материалы	Температура, °С	
		пайки	рабочая
ВПр1	Коррозионностойкие стали	1140–1190	600
ВПр2	Коррозионностойкие стали	1000–1070	600
ВПр4	Коррозионностойкие стали	1050–1080	600
ВПр7	Коррозионностойкие стали	1160–1180	600
ВПр11-40Н	Сплавы типа ЖС6, ВЖ98, ЭИ868, ЭИ867, ЭИ435	1080–1120	800
ВПр24	Сплавы типа ЖС6У, ВЖЛ12	1200–1240	1050
ВПр27	Сплавы типа ЖС6У, ВЖЛ12, ВЖЛ14	1150–1200	1000
ВПр36	Никелевые жаропрочные сплавы типа ЖС26	1250–1280	1150
ВПр37	Никелевые жаропрочные сплавы типа ВКНА	1280–1290	1200
ВПр42	Сплавы типа ЭИ435, ВЖЛ12, ЖС6	1120–1150	1000
ВПр44	Сплавы типа ЖС32, ЖС36, ВЖМ4	1260–1280	1150
ВПр50	Коррозионностойкие стали и никелевые жаропрочные сплавы	1130–1160	1000

Высокотемпературную пайку сопровождает и ряд трудностей. Это связано как с необходимой хорошей смачиваемостью материалом припоя поверхностей соединяемых элементов конструкции, так и с ограничением зоны диффузионного взаимодействия, которая должна быть достаточной для обеспечения требуемого уровня прочностных характеристик паяного соединения. Аморфные металлические ленточные припои на основе никеля обладают уникальными физико-химическими свойствами: хорошей структурной и химической однородностью, равнотолщинностью, пластичностью. Состав припоя должен обеспечивать необходимый уровень смачиваемости и растекаемости, а также низкую эрозионную активность по отношению к основному материалу.

Керамические материалы и композиты на их основе в свою очередь не имеют альтернативы в условиях длительного воздействия температуры в окислительной среде

(>1200 °C), обладают высокой эрозионной стойкостью, что делает их перспективными для применения при изготовлении теплонагруженных узлов и деталей [5–18].

Целями данной работы являются исследование взаимодействия ККМ системы SiC–SiC_w–B₄C–AlN со сплавом ЭП648 в процессе высокотемпературной пайки, изготовление экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата из прототипов неохлаждаемой сопловой лопатки из ККМ и проведение его испытаний при температуре 1500 °C.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19].

Материалы и методы

Прототипы неохлаждаемой сопловой лопатки турбины изготавливали из ККМ системы SiC–SiC_w–B₄C–AlN методом искрового плазменного спекания [20].

В качестве исходных компонентов для создания прототипов неохлаждаемой сопловой лопатки из ККМ использовали карбид кремния марки F1200, в качестве армирующих наполнителей – вискры карбида кремния SiC_w (ООО НПП «Викинг»), нитрид алюминия AlN с размером частиц 150–200 нм (фирма «Плазмотерм») и карбид бора B₄C. Фракционный состав порошков оценивали с помощью лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 (фирма Fritsch, Германия).

Подготовку шихты ККМ для прототипов проводили путем перемешивания компонентов в стеклянных стаканах в среде изопропилового спирта с использованием магнитной мешалки и ультразвукового диспергирования. Полученную суспензию сушили в сушильном шкафу при температуре 100 °C.

Подготовленную шихту помещали в графитовую пресс-форму и проводили спекание экспериментальных образцов ККМ на установке гибридного искрового плазменного спекания в токе аргона с заданной скоростью нагрева. Температура спекания прототипа составляла 1800–1900 °C. Изменение температуры графитовой пресс-формы и прессуемого образца фиксировали с помощью двух пирометров марки IGA6.

Метод искрового плазменного спекания (ИПС, SPS) – это технология, использующая одноосное прессование и импульс постоянного тока под низким давлением для обеспечения высокой скорости консолидации порошка. Данная технология служит для консолидации широкого спектра материалов – от полимерных материалов до тугоплавких соединений с температурой плавления >3000 °C. В основе метода лежит процесс, при котором импульсный электрический ток пропускается непосредственно через заготовку, благодаря чему достигаются высокие скорости нагрева/охлаждения (до 600 °C/мин) и малая продолжительность рабочего цикла. Прямое пропускание электрического тока позволяет уменьшить рост зерна, активируя диффузные механизмы спекания и позволяя сохранять в полученных изделиях первоначальные свойства порошков, а также предотвратить фазовые превращения [21–32].

Исследование паяных соединений проводили с помощью оптического микроскопа типа МБС-10.

Установка для проведения испытаний экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата на стенде Ц-16ВК Научно-испытательного центра ЦИАМ представлена на рис. 1. Основным элементом установки является многокомпонентное фронтное устройство, которое позволяет создавать достаточно равномерный высокотемпературный газовый поток в области испытываемых образцов. Диаметр факела на выходе из фронтного устройства составляет 155 мм, расстояние до экспериментального конструктивно-подобного образца 150–200 мм.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки для испытаний прототипа неохлаждаемой сопловой лопатки турбины из ККМ

В процессе испытаний во фронтальное устройство осуществляется подача метана, воздуха и кислорода. Продукты сгорания метана и кислорода обеспечивают нагрев воздуха до температуры 1500 °С.

Проведение измерений и регистрация параметров стенда и экспериментального объекта осуществляются автоматизированной информационно-измерительной системой (АИИС) стенда, а воспроизведение заданных режимов испытаний – автоматизированной системой управления технологическим процессом (АСУТП). Подготовка АИИС и АСУТП стенда включает: подбор датчиков по диапазону и точности, их установку в стендовую систему измерения на соответствующие места, подготовку информационного фонда согласно карте препарирования, градуировку измерительных каналов в составе с датчиками давлений, подготовку программы управления для АСУТП, реализующей необходимую циклограмму работы стенда и экспериментальной установки.

Подготовка запорно-регулирующей арматуры включает: подачу питания на пульт управления и системы регулирования, проверку срабатывания ЗРА и систем регулирования, прогон тестовой циклограммы с пульта управления.

Перед испытаниями проведены технологические пуски для отработки циклограммы запуска генератора газового потока, в качестве технологического образца использовали керамическую пластину. Зарегистрированный нагрев пластины в области воздействия высокотемпературного газового потока показал, что поток на выходе из фронтального устройства достаточно равномерный. Распределение температуры на поверхности образца регистрировали тепловизором.

Результаты и обсуждение

Для крепления прототипов неохлаждаемой сопловой лопатки из ККМ в полках из сплава ЭП648 опробована технология высокотемпературной пайки. Максимальная температура технологических нагревов для данного сплава составляет 1200 °С. Рабочая температура паяных соединений с учетом охлаждения полок блока сопловых лопаток должна быть не менее 800 °С.

Для проведения исследований выбраны припои ВПр4, ВПр11-40Н, ВПр50, ВПр27. Композиционный керамический материал для прототипа неохлаждаемой сопловой лопатки турбины на основе системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$ содержит в своем составе значительное количество карбида кремния SiC . При взаимодействии расплава никелевого припоя с ККМ карбид кремния может разлагаться на Si и C , которые растворяются в расплаве припоя. В результате такого взаимодействия температура плавления (а соответственно, жидкотекучесть и эрозионная активность припоев) может значительно возрастать. Поэтому с целью выбора наиболее оптимального припоя провели серию экспериментов по оценке взаимодействия серийных припоев с ККМ. Для этого на подложку из сплава ЭП648 устанавливали образец ККМ, вблизи паяемого зазора укладывали навеску исследуемого припоя и производили пайку по рекомендованным режимам. Внешний вид образцов после пайки представлен на рис. 2.

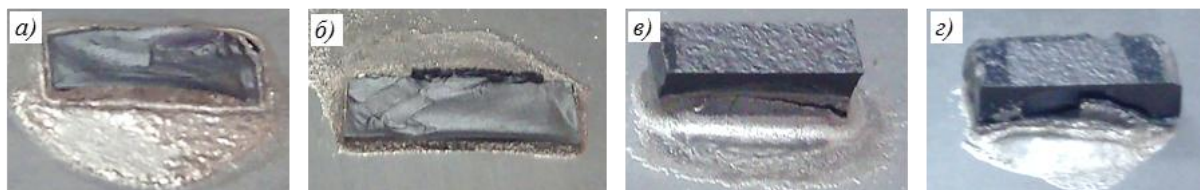


Рис. 2. Внешний вид образцов из сплава ЭП648 с ККМ системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$ после пайки различными припоями со стороны входной галтели:

а – ВПр4; *б* – ВПр11-40Н; *в* – ВПр50; *з* – ВПр27

Описание внешнего вида припоев после пайки ККМ системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$ со сплавом марки ЭП648:

ВПр4	Галтель неровная, вблизи ККМ виден «подрез», поверхность припоя шероховатая, на ККМ следов эрозии визуально не наблюдается, на пластине сплава марки ЭП648 по периметру образца наблюдается сквозная эрозия со стороны выходной галтели, по всему периметру образца ККМ на границе с паяным швом видна трещина
ВПр11-40Н	Галтель по всему периметру ровная, гладкая, с радиусом $\sim(1-1,5)$ мм, на ККМ следов эрозии визуально не наблюдается, по всему периметру образца ККМ на границе с паяным швом видна трещина
ВПр50	Галтель по всему периметру ровная, гладкая, с радиусом $\sim(1-2,0)$ мм, на ККМ следов эрозии визуально не наблюдается, по всему периметру образца ККМ на границе с паяным швом видна трещина
ВПр27	Галтель неровная, гладкая, вблизи ККМ со стороны входной галтели виден «подрез», выходная галтель ровная, с малым радиусом ($<0,5$ мм), на ККМ следов эрозии визуально не наблюдается, по всему периметру образца ККМ на границе с паяным швом видна трещина, на пластине сплава марки ЭП648 со стороны выходной галтели наблюдается точечная сквозная эрозия

По результатам визуального осмотра все образцы после пайки имеют трещину на ККМ, расположенную по границе с зоной облуживания или отступающую от нее на небольшое расстояние (<1 мм). Подложка из сплава ЭП648 выгнута в сторону образца ККМ. По-видимому, это связано со значительной разницей температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) ККМ системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$ и сплава ЭП648. Температурный коэффициент линейного расширения сплава ЭП648 составляет

$(10,1-17,1) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а ТКЛР для ККМ системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$ равен $(5,3-5,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – соответственно, ТКЛР сплава ЭП648 отличается от ТКЛР рассматриваемой системы в 2–3 раза.

Кроме того, видно, что припой ВПр4 и ВПр27 показывают очень сильную нехарактерную для них эрозионную активность по отношению к сплаву ЭП648 (достигающую 500 мкм). Скорее всего, это вызвано взаимодействием припоев с карбидом кремния SiC , содержащимся в ККМ. Величина эрозионной активности припоя определялась по величине слоя основного материала, растворенного припоем в процессе пайки. Опробованные в работе припои обычно показывают невысокую эрозионную активность по отношению к сплаву ЭП648 – на уровне 30–80 мкм.

Проведено исследование микроструктуры паяных соединений, выполненных различными припоями. Для этого паяные образцы ККМ разрезали по плоскости, проходящей от центра входной галтели до центра выходной. Микроструктуры паяных соединений приведены на рис. 3–6, а характеристики взаимодействия припоев с ККМ системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$ и сплавом ЭП648 – в табл. 2.

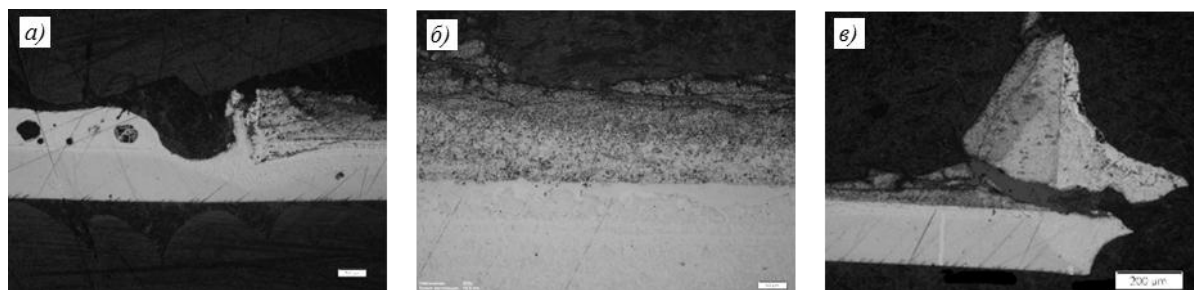


Рис. 3. Микроструктура паяного соединения сплава ЭП648 с ККМ системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$, выполненная припоем ВПр4:

a – входная галтель ($\times 100$); *б* – середина паяного шва ($\times 200$); *в* – выходная галтель ($\times 50$)

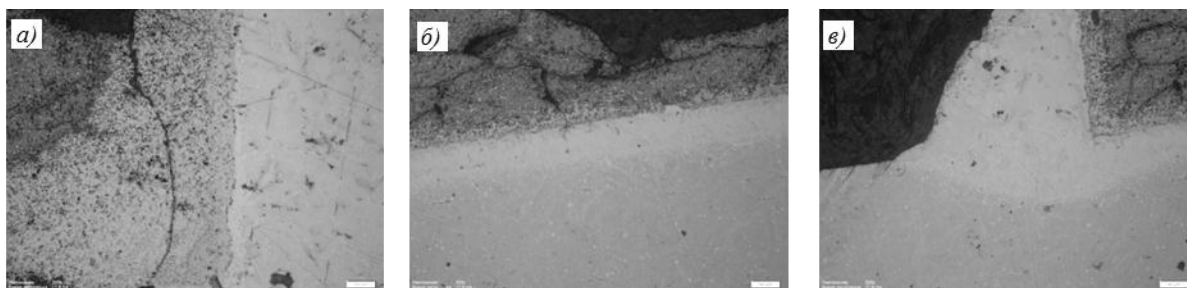


Рис. 4. Микроструктура ($\times 200$) паяного соединения сплава ЭП648 с ККМ системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$, выполненная припоем ВПр11-40Н:

a – входная галтель; *б* – середина паяного шва; *в* – выходная галтель

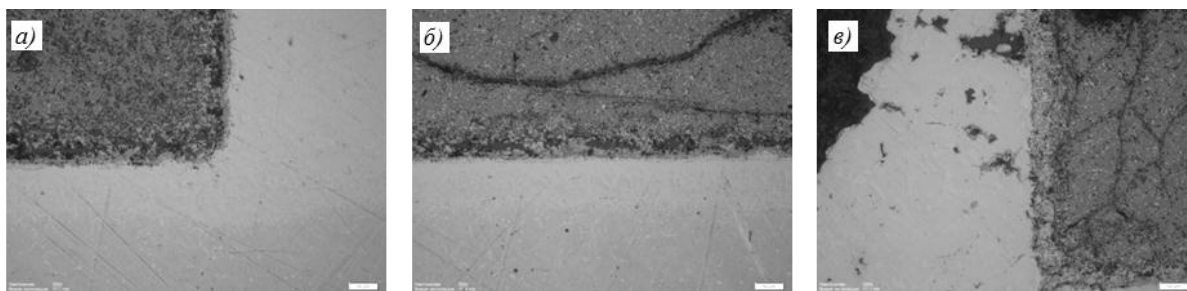


Рис. 5. Микроструктура ($\times 200$) паяного соединения сплава ЭП648 с ККМ системы $\text{SiC-SiC}_w\text{-B}_4\text{C-AlN}$, выполненная припоем ВПр50:

a – входная галтель; *б* – середина паяного шва; *в* – выходная галтель

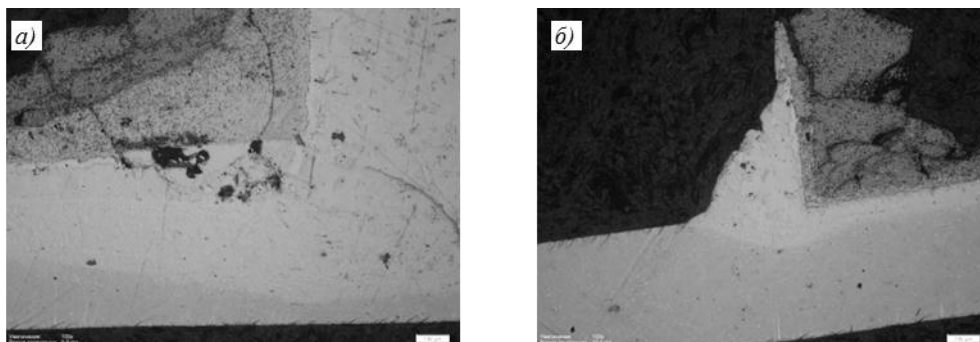


Рис. 6. Микроструктура ($\times 100$) паяного соединения сплава ЭП648 с ККМ системы SiC-SiC_w-B₄C-AlN, выполненная припоем ВПр27:

a – входная галтель; *б* – выходная галтель

Таблица 2

Характеристики взаимодействия припоев с ККМ системы SiC-SiC_w-B₄C-AlN и сплавом ЭП648

Место взаимодействия припоя с материалом	Эрозия, мкм, при использовании припоя марки			
	ВПр4	ВПр11-40Н	ВПр50	ВПр27
Для сплава ЭП648				
Вблизи входной галтели	290	345	50	310
В середине паяного шва	77	50	70	50
Вблизи выходной галтели	380	90	90	100
Для ККМ* системы SiC-SiC _w -B ₄ C-AlN				
Вблизи входной галтели	420	340	50	280
В середине паяного шва	60	50	65	50
Вблизи выходной галтели	370	50	50	50
* С проникновением.				

Как видно из приведенных данных, припой марки ВПр50 обладает наиболее низкой эрозионной активностью как по отношению к сплаву ЭП648, так и по отношению к ККМ системы SiC-SiC_w-B₄C-AlN. Это свидетельствует о минимальном взаимодействии припоя с ККМ.

Немаловажными факторами, влияющими на качество паяного соединения, особенно при пайке разнородных материалов с разными ТКЛР, являются конструкция паяного соединения и способ питания припоем. Как известно, керамические материалы обладают прочностью при сжатии, значительно превосходящей прочность при растяжении и изгибе. Поэтому для снижения вероятности образования трещин деталь из ККМ в зоне паяного соединения должна испытывать преимущественно сжимающие напряжения. Применительно к блоку сопловых лопаток выбрана конструкция паяного соединения, при которой перо лопатки фиксируется в глухой полости полки из сплава ЭП648. Так как ТКЛР сплава ЭП648 больше, чем у ККМ системы SiC-SiC_w-B₄C-AlN, то после охлаждения паяного соединения перо лопатки из ККМ будет испытывать сжимающие напряжения со стороны полки из сплава ЭП648 в месте заделки.

Для выбора исследования влияния способа питания припоем изготовлены образцы, имитирующие вышеописанную конструкцию, на которых опробованы три способа питания припоем:

- односторонняя укладка припоя на поверхность сплава ЭП648 в непосредственной близости от ККМ;
- укладка припоя на поверхность сплава ЭП648 в непосредственной близости от ККМ с обеих сторон;

– укладка припоя в сквозное отверстие в детали из ЭП648, заканчивающееся на торцевой поверхности детали из ККМ.

Внешний вид образцов после пайки представлен на рис. 7.

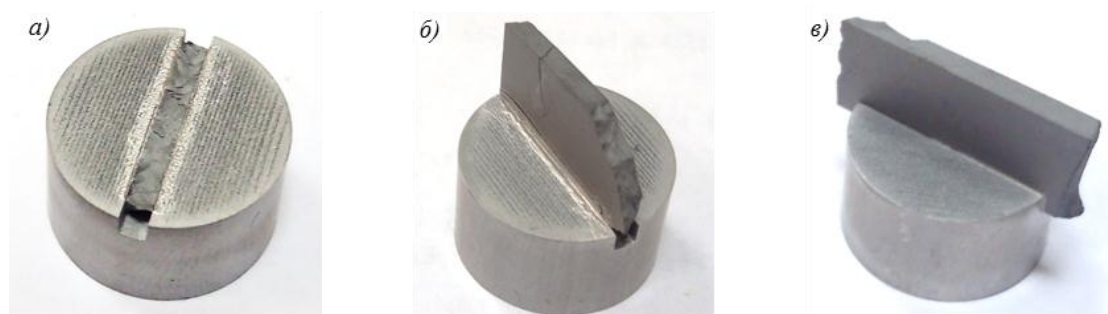


Рис. 7. Внешний вид образцов из сплава ЭП648 с ККМ после пайки с различными способами питания припоем:

а – одностороннее питание; *б* – двухстороннее питание; *в* – питание через отверстие

Как видно из приведенных фотографий, только один способ питания (через отверстие) обеспечивает формирование паяного соединения без разрушения целостности ККМ. По-видимому, это связано с более равномерным распределением напряжений в паяном соединении и исключением «подреза» из-за эрозии ККМ, наиболее сильно проявляющейся со стороны входной галтели.

Совместно с АО «ОДК-Климов» разработана конструкция и изготовлен экспериментальный конструктивно-подобный образец сектора соплового аппарата из прототипов неохлаждаемой сопловой лопатки турбины из ККМ системы SiC–SiC_w–B₄C–AlN и полук из сплава ЭП648 (рис. 8).

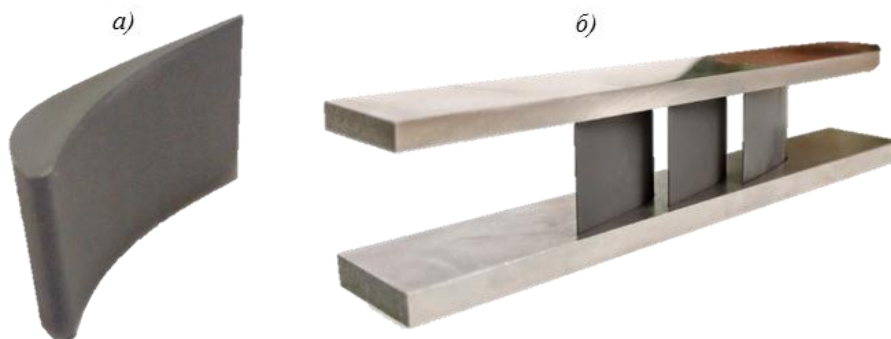


Рис. 8. Прототип неохлаждаемой сопловой лопатки турбины из ККМ (*а*) и экспериментальный конструктивно-подобный образец сектора соплового аппарата (*б*)

Во ФГУП «ЦИАМ им. П.И. Баранова» проведены испытания прототипа неохлаждаемой сопловой лопатки турбины из керамического композиционного материала в составе экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата при температуре 1500 °С.

Для установки экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата на стенде изготовлена водоохлаждаемая оснастка, представляющая собой два канала в виде трубок, через которые протекает вода. Схема установки данного образца показана на рис. 9. В результате контакта экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата с водоохлаждаемыми трубками оснастки происходит его охлаждение до допустимого уровня температур (<800 °С).

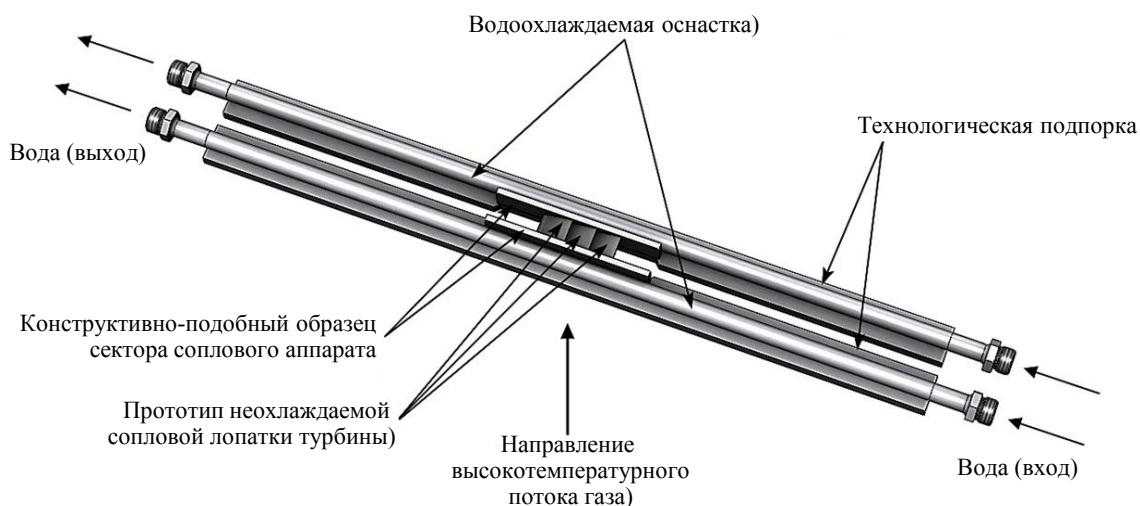


Рис. 9. Оснастка для установки экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата на стенде

Высокотемпературные испытания проводили в два этапа:

- термоциклические испытания (30 циклов) по режиму: нагрев до температуры 1500 °С (погрешность измерения температуры +1%), выдержка при данной температуре 3 мин, охлаждение на воздухе не менее 15 мин, длительность одного цикла ~20 мин;
- ресурсные испытания (оценка жаростойкости) по режиму: нагрев до температуры 1500 °С, выдержка при данной температуре 180 мин, охлаждение на воздухе.

В процессе испытаний осуществлялся плавный нагрев прототипов сопловой лопатки турбины из ККМ, температура на поверхности которых составила 1500 °С, а максимальная зарегистрированная температура 1560 °С. При этом зарегистрирован следующий расход газов: 1,9–2,02 г/с – метана; 9,6–9,8 г/с – воздуха; 10,1–10,5 г/с – кислорода. На рис. 10 представлен экспериментальный конструктивно-подобный образец во время и после испытаний.

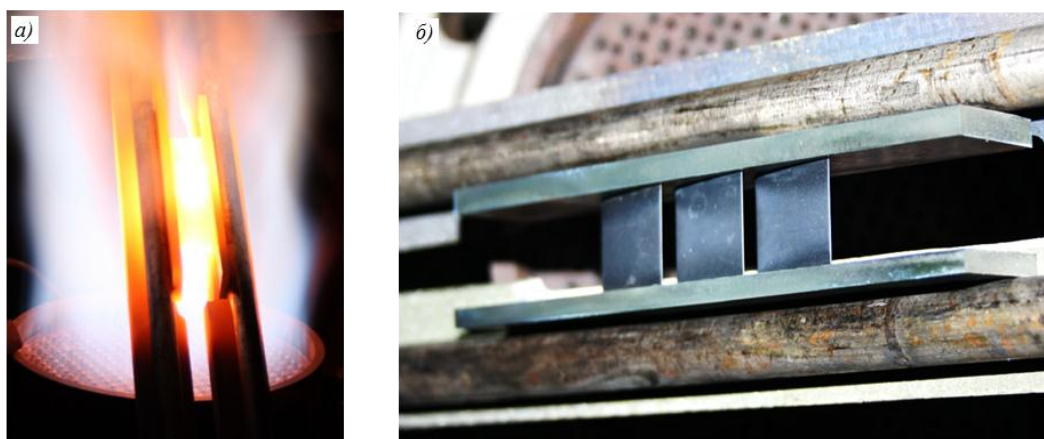


Рис. 10. Экспериментальный конструктивно-подобный образец соплового аппарата на стенде: а – во время испытаний; б – после испытаний

По результатам исследований установлено, что прототипы сопловой лопатки турбины из ККМ характеризуются высокими термостойкостью и жаростойкостью. Прототипы сопловой лопатки турбины выдержали без разрушения, растрескивания и изменения геометрических размеров 30 циклов по описанному режиму термоциклирования

и 180 мин при температуре 1500 °С в продуктах сгорания топлива. Следов уноса материала с поверхности не обнаружено.

Проведена оценка эффективности применения керамического композиционного материала в конструкции соплового аппарата турбины перспективного вертолетного двигателя. Результаты проведенных экспериментальных исследований позволяют сделать вывод о том, что разработанный ККМ может быть применен в конструкции соплового аппарата турбины перспективного вертолетного двигателя – это может повысить характеристики двигателя за счет повышения температуры газа в камере сгорания до 1500 °С.

Заключения

Опробована технология высокотемпературной пайки ККМ со сплавом ЭП648 с применением сложнолегированных никелевых жаропрочных и никель-медь-марганцевых припоев типа ВПр. Для крепления прототипов неохлаждаемой сопловой лопатки турбины из ККМ в составе экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата выбран припой ВПр50 из-за его наиболее низкой эрозионной активности как по отношению к сплаву ЭП648, так и к ККМ системы SiC–SiC_w–B₄C–AlN.

Прототипы неохлаждаемой сопловой лопатки турбины из ККМ в составе экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата выдержали высокотемпературные испытания на термостойкость и жаростойкость по заданным режимам без изменения геометрических размеров, растрескивания и уноса материала с поверхности при температуре испытаний 1500 °С. Максимальная температура, зарегистрированная на поверхности неохлаждаемой сопловой лопатки, составила 1560 °С.

Полученные результаты испытаний свидетельствуют о высокой работоспособности разработанного ККМ для неохлаждаемых сопловых лопаток турбины при температурах до 1500 °С.

Благодарность

Авторы выражают благодарность сотрудникам АО «ОДК-Климов» С.Н. Малыгину и Н.А. Шаровой за разработку конструкции экспериментального конструктивно-подобного образца сектора соплового аппарата, ценные консультации и обсуждение результатов работы.

Библиографический список

1. Лукин В.И., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Припои на никелевой основе для пайки жаропрочных сплавов и сталей // Сварочное производство. 2014. №7. С. 36–42.
2. Ефимочкин И.Ю., Федотов С.В., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Высокотемпературные припои, полученные методом механического легирования // Сварочное производство. 2015. №3. С. 25–28.
3. 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.
4. Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Процессы взаимодействия ниобий-кремниевой расплава с огнеупорной керамикой // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. №9. С. 1542–1546.
5. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.

6. Krenkel W., Berndt F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems // *Materials Science and Engineering A*. 2005. Vol. 412. No. 1–2. P. 177–181.
7. Jacobson N.S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments // *Journal of European Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. P. 3–28.
8. Van Roode M., Price J., Miriyala N., Leroux D. Ceramic matrix composite combustor liners: A summary of field evaluations // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2007. Vol. 129. No. 1. P. 21–30.
9. Choi S.R., Bansal N.P. Shear Strength as a Function of Test Rate for SiC/BSAS Ceramic Matrix Composite at Elevated Temperature // *Journal of American Ceramic Society*. 2004. Vol. 87. No. 10. P. 1912–1918.
10. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St. Perspective high-temperature ceramic composite materials // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. Vol. 81. No. 5. P. 986–991.
11. Ceramic matrix composite and method of manufacturing the same: pat. US 5990025 A; filed 28.03.97; publ. 23.11.99.
12. Naslain R.R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview // *Composites Science and Technology*. 2004. Vol. 64. P. 155–170.
13. Каримбаев Т.Д., Мезенцев М.А., Ежов А.Ю. Разработка и экспериментальные исследования неметаллических деталей и узлов горячей части перспективного газотурбинного двигателя // *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета*. 2015. Т. 14. №3-1. С. 128–138.
14. Corman G. Melt infiltrated ceramic matrix composites for shrouds and combustor liners of advanced industrial gas turbines: Final Report. New York, 2010. 503 p.
15. Corman G. Melt infiltrated composites (HIPERCOMP) for gas turbine engine applications. New York, 2005. 499 p.
16. Corman G., Upadhyay R., Sinha S. et al. General Electric company: selected applications of ceramics and composite materials // *Materials Research for Manufacturing*. 2016. P. 59–91.
17. Shaoming D. Preparation of SiC/SiC composites by hot pressing, using Tyranno-SA fiber as reinforcement // *Journal of American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86. No. 1. P. 26–32.
18. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the Y_2O_3 – ZrO_2 – HfO_2 system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2019. Vol. 33. No. 19. P. 1537–1546.
19. 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.
20. Керамический композиционный материал: пат. 2689947 Рос. Федерация; заявл. 25.04.18; опубл. 29.05.19.
21. Торресильяс С.М.Р., Солис П.Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. М.: Техносфера, 2014. 96 с.
22. Хасанов А.О. Разработка составов и технологии спарк-плазменного спекания керамических материалов, композитов на основе микро- и нанопорошков B_4C : дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2015. 201 с.
23. Chuvildeev V.N., Boldin M.S., Nokhrin A.V. et al. Structure and properties of advanced materials obtained by Spark Plasma Sintering // *Acta Astronautica*. 2015. Vol. 109. P. 172–176.
24. Chuvildeev V.N., Boldin M.S., Dyatlova Ya.G. et al. Comparative study of hot pressing and high-speed electropulse plasma sintering of $Al_2O_3/ZrO_2/Ti(C, N)$ powders // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60. No. 8. P. 987–993.
25. Авраменко В.А., Папынов Е.К., Шичалин О.О. и др. Искровое плазменное спекание как инновационный подход в создании наноструктурированных керамик нового поколения // *Нanomaterialы и технологии: сб. тр. VI Междунар. конф. «Нanomaterialы и технологии», V Междунар. конф. по материаловедению и II Междунар. конф. по функциональным материалам*. Улан-Удэ, 2016. С. 82–90.

26. Баринов В.Ю., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Московских Д.О., Колобов Ю.Р. Искровое плазменное спекание изделий сложной формы с использованием квазиизостатического прессования // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. №1–3. С. 312–315.
27. Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Осин И.В. Соединение керамических материалов методом искрового плазменного спекания // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 306–317. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-306-317.
28. Батиенков Р.В., Ефимочкин И.Ю., Худнев А.А. Исследование удельного электрического сопротивления порошковых Mo–W сплавов, полученных методом искрового плазменного спекания // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №7 (79). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-50-58.
29. Сорокин О.Ю., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А., Осин И.В. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S6. С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-11-16.
30. Noviyaanto A. Characteristics of SiCf/SiC hybrid composites fabricated by hot pressing and spark plasma sintering // Advances in Applied Ceramics. 2011. Vol. 110. No. 7. P. 375–382.
31. Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В. и др. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. №6 (1). С. 32–37.
32. Sakharov K.A., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Vaganova M.L., Lebedeva Yu.E., Chaynikova A.S., Osin I.V., Sorokin O.Yu., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Kablov E.N. Glycol-citrate synthesis of fine-grained oxides $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ and preparation of corresponding ceramics using FAST/SPS process // Ceramics International. 2018. Vol. 44. No. 7. P. 7647–7655.

УДК 621.791

*Е.И. Краснов¹, Е.И. Курбаткина¹, А.А. Шавнев¹, В.М. Серпова¹, А.Н. Жабин¹***ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКТИВНОЙ ПАЙКИ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КЕРАМИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-63-72

Представлен обзор по применению метода активной пайки для соединения волокнистых композиционных материалов на основе титанового сплава с керамикой на основе оксида алюминия и диоксида циркония. Описаны основные проблемы, возникающие при соединении металлов и керамики, приведены примеры решения проблем соединения, представлена взаимосвязь микроструктуры зоны соединения с механическими свойствами и показано влияние добавок Ti, W и B на микроструктуру и механические характеристики. Сделаны выводы о возможности получения качественных и прочных соединений и факторов, влияющих на них.

Ключевые слова: волокнистый композиционный материал на основе титановых сплавов, керамика из оксида алюминия Al_2O_3 и диоксида циркония ZrO_2 , пайка, титановый сплав, зона соединения, реакционный слой.

*E.I. Krasnov¹, E.I. Kurbatkina¹, A.A. Shavnev¹, V.M. Serpova¹, A.N. Zhabin¹***APPLICATION OF THE ACTIVE BRAZING METHOD FOR CONNECTING FIBER MATERIALS WITH CERAMIC MATERIALS (review)**

Presents a review of the application of the active brazing method for joining fibrous composite materials based on titanium alloy with ceramics based on aluminum oxide and zirconium dioxide. The basic problem arising from the combination of metals and ceramics, examples of solving problems compounds represented by the relationship of the microstructure of the connection zone with mechanical properties and shows the effect of additives Ti, B and W on microstructure and mechanical properties. Conclusions are made about the possibility of obtaining high-quality and durable compounds and factors affecting them.

Keywords: fiber composite material based on titanium alloys, aluminum oxide ceramics Al_2O_3 , zirconium dioxide ceramics ZrO_2 , brazing, titanium alloy, connecting zone, reaction layer.

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

Важнейшей стратегической задачей российской промышленности является разработка и производство перспективных высокоскоростных летательных аппаратов, для создания которых требуется использование новых термостойких композиционных материалов (КМ) и решение задачи соединения деталей из них. Темпы развития в Российской Федерации КМ, уступают зарубежным показателям в основном из-за низкого уровня внедрения разрабатываемых материалов, что связано в основном с отсутствием ряда технологий, а именно: проектирования узлов и элементов из металлокерамических,

керамических композиционных и функциональных теплозащитных материалов, расчета узлов и элементов из них, а также их соединения с классическими металлическими и неметаллическими материалами.

Титановые сплавы благодаря своим свойствам, таким как низкая плотность, высокая температурная и коррозионная стойкость, хорошо подходят для использования в аэрокосмической и автомобильной промышленности [1–3]. Однако их применение ограничено при температурах эксплуатации, не превышающих 550 °С, из-за неудовлетворительной высокотемпературной стойкости к окислению и ползучести [3]. Использование материалов, например, в узлах воздухозаборного устройства, камерах сгорания прямоточного воздушно-реактивного двигателя и твердотопливного реактивного двигателя для перспективных летательных аппаратов требует более высоких температур эксплуатации для сохранения жесткости конструкции и аэродинамических характеристик в процессе полета. Перспективными в этом направлении являются металлические композиционные материалы, армированные неорганическими волокнами [4–7] системы Ti–SiC, характеризующиеся высокими прочностью и сопротивлением усталостному разрушению, а также жаропрочностью [8, 9]. Использование соединений из волокнистых КМ на основе титановых сплавов позволяет создавать легкие и жесткие конструкции благодаря сочетанию высокой прочности, жесткости и низкой плотности.

Возможность сочетания свойств волокнистых КМ с другими материалами, такими как суперсплавы на основе никеля, сталь или керамика, позволит разработчикам проектировать соединения со сложной геометрической формой и с комбинацией свойств этих материалов. Керамические материалы на основе оксида алюминия и диоксида циркония хорошо зарекомендовали себя в электронике, аэрокосмической, атомной и автомобильной промышленности [10, 11]. Керамика обладает высокой износостойкостью, термостойкостью и термохимической стабильностью [12, 13]. Однако ей присуща хрупкость, дороговизна и высокая твердость, что ограничивает производство крупных и сложных по форме деталей. Успешное применение керамических материалов зависит от их соединения с металлами. Однако такие материалы, как правило, менее пригодны для обработки и получения неразъемных соединений по сравнению с обычными сталями и в большинстве случаев их сварка обычными методами плавления затруднена или невозможна.

Соединение волокнистого КМ производится через матрицу, которая по прочности существенно уступает прочности волокон. В месте соединения волокна претерпевают разрывы, и для обеспечения прочности соединения необходимо использовать большие площади перекрытия зоны соединения матрицы. Соединение волокнистых КМ сводится к обеспечению равнопрочности соединения с основным материалом матрицы.

К одному из способов получения неразъемного соединения металла и керамики относится метод активной пайки, который привлекателен своей простотой, экономичностью и возможностью изготовления качественных разнородных соединений. Возможность получения качественных соединений КМ на основе титановых сплавов с керамическими материалами позволит разрабатывать конструкции не только со сложной геометрической формой, но и с комбинацией свойств, значения которых превышают значения свойств этих материалов при их индивидуальном использовании. В данной статье приводится краткий обзор современных достижений в области соединения титановых сплавов (TiAl и Ti6Al4V) с керамикой на основе оксида алюминия Al_2O_3 и диоксида циркония ZrO_2 в качестве перспективных соединений для использования их в авиационно-космической промышленности. Рассмотрены методы соединения, ограниченные температурой процесса не более 1000 °С, при взаимодействии на границе раздела «волокно–матрица» в волокнистом КМ [14] для предотвращения деградирования физико-механических свойств волокнистых КМ.

Проблемы соединения металлов с керамикой

Соединения металлов с керамикой могут быть востребованы в узлах конструкций высокоскоростных летательных аппаратов, способных работать в экстремальных условиях, таких как высокие температура и напряжения и агрессивная среда. Но для соединений металла с керамикой возникает несколько проблем, которые препятствуют получению хорошей механической прочности таких соединений. Керамика из-за присущей ей хрупкости – наиболее важный материал для получения надежного соединения [15].

Развитие остаточных напряжений на границе раздела является основной проблемой в соединении металла и керамики. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) керамики обычно значительно меньше, чем у металлов, что вызывает формирование остаточных напряжений по границе соединения при охлаждении. Хотя несоответствие значений ТКЛР является основным фактором, который необходимо учитывать, существуют и другие факторы, связанные с различием межатомных связей, определяющих кристаллическую структуру, физическими и химическими свойствами материалов, состоянием поверхностей соединения этих материалов [16].

Различия в физических и химических свойствах вызывают большие трудности для обеспечения эффективного процесса соединения. Из-за высокой химической стабильности керамики реакция между различными материалами затруднена. Титановые сплавы имеют значительное преимущество перед другими металлами для использования в качестве основного материала в соединениях «металл–керамика», так как титан является активным элементом, который способствует реакции между основными материалами.

Поверхности соединяемых материалов имеют важное значение для механической прочности разнородных соединений. Механизм образования связи на границе раздела определяет структуру поверхности, которая существенно зависит от условий обработки, а также от типа материалов. Движущей силой формирования этих границ раздела является уменьшение свободной энергии (ΔG), которое происходит, когда между поверхностями основных материалов устанавливается тесный контакт [17]. Дефекты на поверхности могут действовать как концентраторы растягивающих напряжений, что может привести к растрескиванию.

Технологические параметры соединения, такие как температура, давление, продолжительность выдержки и использование промежуточных слоев, влияют на поверхность и химические реакции, которые будут обеспечивать связь. Химические реакции на границе раздела приводят к образованию межфазных реакционных фаз со свойствами, которые отличаются от обоих основных материалов, такие как хрупкие интерметаллиды и твердые растворы, которые вызывают снижение прочности соединений. Повышение температуры технологического процесса и продолжительности выдержки может усиливать химические реакции и приводить к образованию толстого реакционного слоя, который будет увеличивать образование остаточных напряжений, снижающих прочность соединения.

Процесс пайки разнородных материалов

Основной проблемой пайки оксидной керамики и циркония является устойчивость к смачиванию из-за присутствия оксидов на поверхности керамики. Возможным решением может быть увеличение давления во время процесса, которое разрушит оксидные слои и обеспечит лучшую смачиваемость. В то же время высокое давление может также способствовать формированию более высокого уровня остаточных напряжений. Одним из способов преодоления этой проблемы является использование паяльных

сплавов с активными элементами для улучшения сцепления с керамикой или с возможностью снижения остаточных напряжений либо уменьшения образования интерметаллидов и твердых растворов. Проблема с образованием интерметаллических соединений заключается в снижении механических свойств, в то время как образование твердых растворов, таких как серебро, приведет к снижению температуры эксплуатации соединения по сравнению с эксплуатационными температурами соединяемых материалов. Кроме того, очень важно обеспечить правильный выбор технологических параметров процесса пайки, чтобы выбрать оптимальный припой для предотвращения образования высоких остаточных напряжений при охлаждении и улучшения смачиваемости керамической поверхности. В работах [18–23] показана возможность получения качественных соединений титановых сплавов с керамикой.

В работе [18] исследованы микроструктура и механические свойства поверхности соединения жаропрочного титанового сплава TiAl с керамикой Al_2O_3 при помощи композиционного припоя Ag–Cu–Ti и добавками W. Эксперименты по пайке проводили при температурах от 860 до 920 °C и с продолжительностью выдержки от 1 до 30 мин в вакууме. Максимальное значение прочности при сдвиге составило 148 МПа при температуре пайки 880 °C в течение 10 мин с использованием композиционного припоя (Ag–Cu–Ti)+20% (по массе) W. Граница раздела состоит из твердого раствора серебра (Ag), частиц TiCu, AlCu_2Ti , W и фазы $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$. Повышение температуры пайки приводило к увеличению толщины реакционных слоев, состоящих из фазы $\text{Ti}_3(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{O}$ и частиц AlCu_2Ti , что в свою очередь приводило к снижению значения прочности при сдвиге. Отмечено также, что частицы W, добавленные в припой, уменьшают разницу в значениях ТКЛР между керамикой Al_2O_3 и паяным швом, таким образом снимая остаточные напряжения, создаваемые в керамической подложке, и улучшая прочность соединения. На рис. 1 показано влияние содержания W на микроструктуру зоны соединения Al_2O_3 +TiAl, спаянного при температуре 880 °C в течение 10 мин с композиционным припоем (Ag–Cu–Ti)+W. Увеличение количества частиц W приводило к дефектам, таким как микротрещины и микропоры в соединении, что снижало прочность при сдвиге.

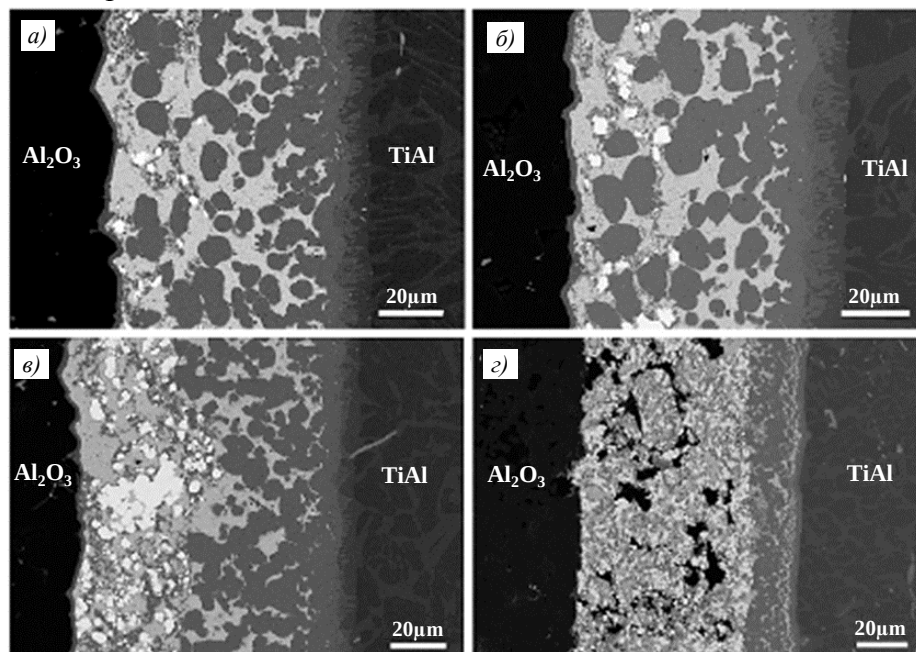


Рис. 1. Влияние на микроструктуру зоны соединения Al_2O_3 /(Ag–Cu–Ti)+W/TiAl, спаянного при 880 °C в течение 10 мин, при содержании W, % (по массе): 5 (a), 10 (б), 30 (в), 40 (г) [18]

Для пайки жаропрочного титанового сплава TiAl и керамики Al₂O₃ также используют припои Ag–27,5Cu–2,5Ti и Ag–28Cu с различным содержанием TiH₂. Процесс пайки проводят при температурах от 840 до 940 °С с продолжительностью выдержки от 0 до 30 мин в вакуумной печи. Границы раздела соединения, выполненного при температуре 880 °С в течение 10 мин, состоят из следующих реакционных слоев: Al₂O₃/Ti₃(Cu, Al)₃O/твердый раствор Ag+AlCu₂Ti+Ti(Cu, Al)+твердый раствор Cu/AlCu₂Ti+AlCuTi/TiAl. Увеличение температуры пайки или продолжительности выдержки способствует образованию более крупной микроструктуры реакционного слоя Ti₃(Cu, Al)₃O из-за растворения TiAl, что отрицательно сказывается на механических свойствах. Максимальная прочность при сдвиге составила 94 МПа для соединения, выполненного при температуре 880 °С в течение 10 мин при использовании припоя Ag–28Cu. В работе [18] толщина реакционного слоя, состоящего из соединений AlCu₂Ti и Ti₃(Cu, Al)₃O, сильно зависит от содержания Ti в припое. Увеличение количества Ti приводит к увеличению толщины реакционного слоя, что положительным образом влияет на механическую прочность соединений. Максимальная прочность при сдвиге составила 102 МПа для соединений, спаянных с использованием припоя Ag–Cu–2% (по массе) TiH₂ при температуре 880 °С в течение 10 мин. На рис. 2 представлена микроструктура зоны соединения Al₂O₃ и TiAl с различным содержанием Ti [19].

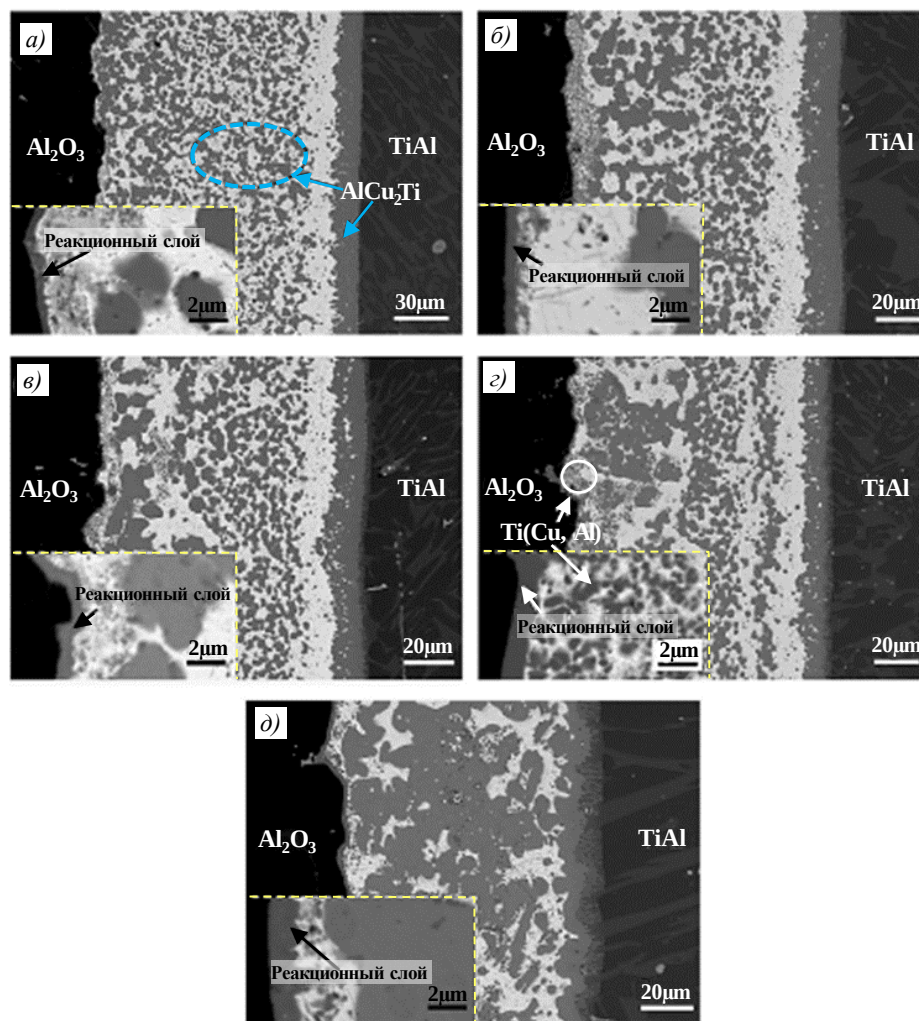


Рис. 2. Микроструктура зоны соединения Al₂O₃/TiAl (а – без Ti), припаянного при 880 °С в течение 10 мин, с содержанием Ti, % (по массе): 2 (б), 4 (в), 6 (г) и 8 (д) [19]

В работе [20] исследован процесс пайки титанового сплава Ti6Al4V с керамикой Al_2O_3 с использованием припоев Ag–Cu и (Ag–Cu)+B. Эксперименты по пайке проводили при температурах от 840 до 920 °C в течение 10 мин в вакуумной печи. Бездефектная граница раздела формировалась при 880 °C в течение 10 мин с использованием припоя Ag–Cu с добавлением и без добавления В. Границы раздела состоят из следующих реакционных слоев Al_2O_3/Ti_3Cu_3O /твердый раствор Ag/TiCu₄/TiCu₂Al/TiCu/Ti₂Cu/(α – β)Ti/Ti6Al4V. Присутствие В в композиционном припое оказывает влияние на формирование мелкодисперсной структуры и на прочность зоны соединения. Добавление В способствует уменьшению толщины соединений Ti–Cu, составляющих реакционный слой. Это влияние на микроструктуру поверхности раздела привело к улучшению механических свойств соединений – значение прочности при сдвиге увеличилось с 82 (зона соединения, полученная с использованием припоя Ag–Cu) до 111 МПа (зона соединения, полученная с использованием припоя (Ag–Cu)+B). Такое улучшение объясняется тем, что микроструктура изменяется и происходит уменьшение остаточных напряжений, вызванных формированием нитевидных кристаллов TiB при процессе *in situ* за счет добавления В (рис. 3).

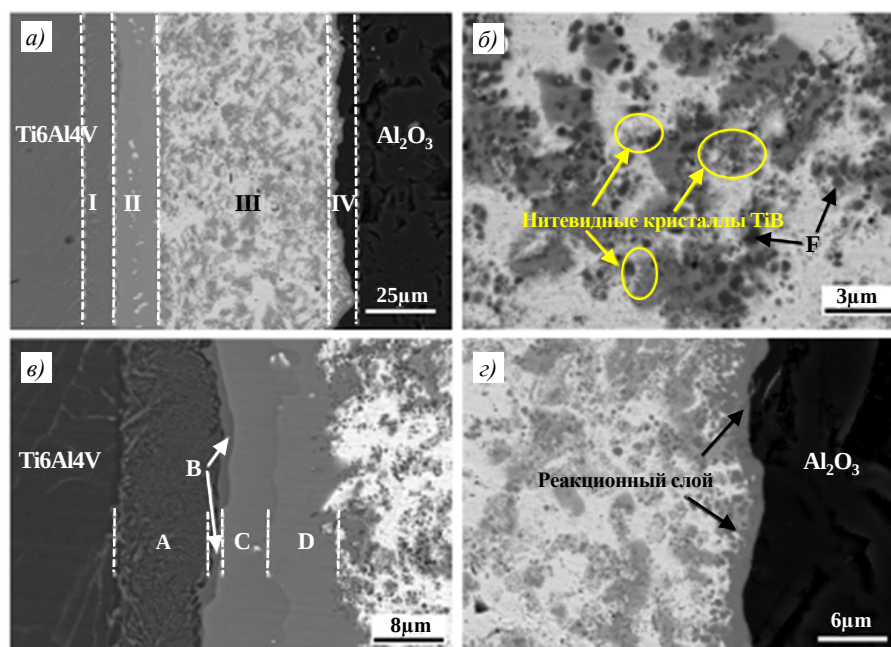


Рис. 3. Микроструктура зоны соединения Ti6Al4V/ Al_2O_3 (а), спаянного с композитным наполнителем (Ag–Cu)+0,5% (по массе) В, при 880 °C в течение 10 мин увеличением паяного шва (б) и границ раздела: Ti6Al4V+наполнитель (в) и наполнитель+ Al_2O_3 (г) [20]

Проводились также исследования [21] изменения микроструктуры и механических свойств паяных соединений титанового сплава TiAl и керамики ZrO_2 с использованием припоя Ag–Cu. Эксперименты по пайке осуществляли при температурах от 860 до 940 °C в течение 5–30 мин в вакууме. Типичная межфазная структура соединения TiAl/ ZrO_2 состоит из следующих слоев: сплав TiAl/ γ -TiAl/AlCuTi/AlCu₂Ti/твердый раствор Ag+AlCu₂Ti+AlCu₄/Cu₃Ti₃O+TiO/ ZrO . Отмечено, что температура пайки оказывает существенное влияние на изменение микроструктуры и прочность соединения при сдвиге. С увеличением температуры пайки толщина реакционной зоны, прилегающей к сплаву TiAl и реакционным слоям рядом с керамикой ZrO_2 , увеличивается и происходит агрегированное распределение фазы AlCu₂Ti (рис. 4). Эти микроструктурные

изменения приводят к резкому ухудшению механических свойств соединения. Наибольшая прочность при сдвиге 48,4 МПа достигнута в соединении при пайке по режиму 880 °С в течение 10 мин.

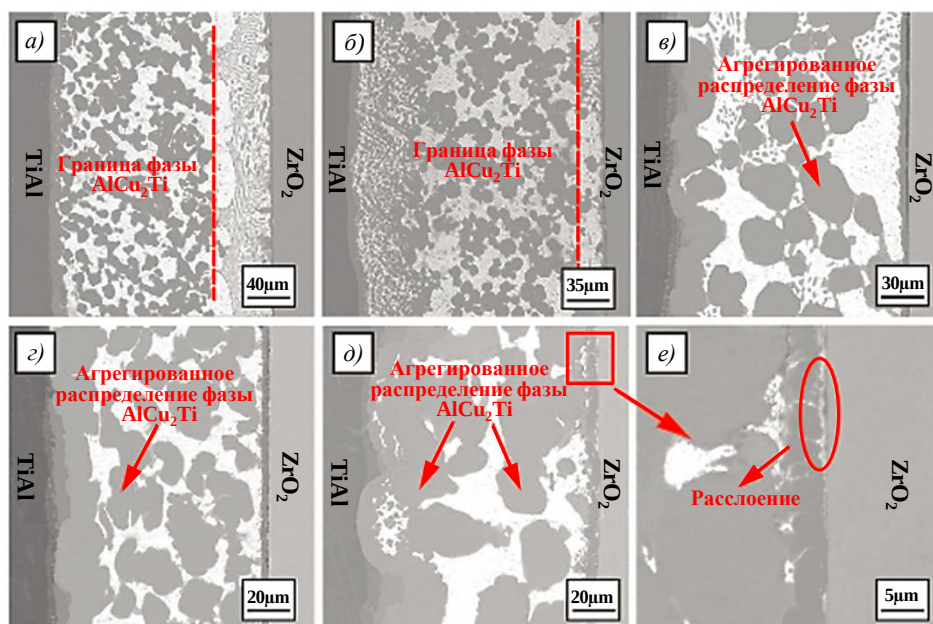


Рис. 4. Микроструктуры соединений $ZrO_2/TiAl$, припаянных при температурах 860 (а), 880 (б), 900 (в), 920 (г) и 940 °С (д) в течение 10 мин, и реакционного слоя, прилегающего к поверхности ZrO_2 (е) [21]

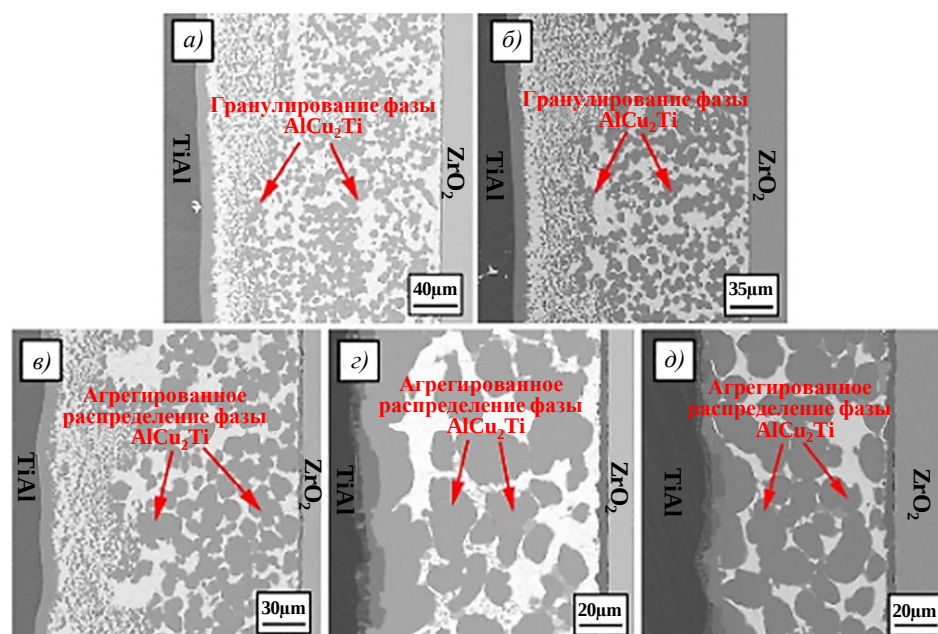


Рис. 5. Микроструктура соединения $ZrO_2/AgCu/TiAl$, полученного при температуре 880 °С при продолжительности выдержки 5 (а), 10 (б), 15 (в), 20 (г) и 25 мин (д) [22]

В работе [22] исследовали влияние продолжительности выдержки на соединение $TiAl/ZrO_2$ с использованием припоя Ag–Cu. При этом температура пайки в вакууме составляла 880 °С, а продолжительность выдержки варьировалась с 5 до 25 мин. Установлено, что зона соединения состоит из различных реакционных слоев:

TiAl/AlCu₂Ti/твердый раствор Ag+гранулированный AlCu₂Ti/Cu₃Ti₃O+TiO/ZrO₂. Микроструктура границы раздела соединений существенно зависит от продолжительности выдержки. Ее увеличение приводит к увеличению толщины реакционных слоев, которые обеспечивают связь между обоими соединяемыми материалами: AlCu₂Ti и Cu₃Ti₃O+TiO, как показано на рис. 5. Толщина этих слоев должна быть достаточной для обеспечения прочной межфазной связи. Однако, если эта толщина превышает определенное значение, это может способствовать слабому сцеплению. В течение 5 и 10 мин процесса пайки частицы AlCu₂Ti мелкодисперсны и однородно распределены, в течение более длительного времени наблюдается агломерация и рост этих частиц. Максимальная прочность при сдвиге составила 48,4 МПа при пайке при температуре 880 °С в течение 10 мин. Прочность при сдвиге снижается в течение более длительного времени, так как эти частицы могут быть источником микротрещин, приводящих к ухудшению механических свойств.

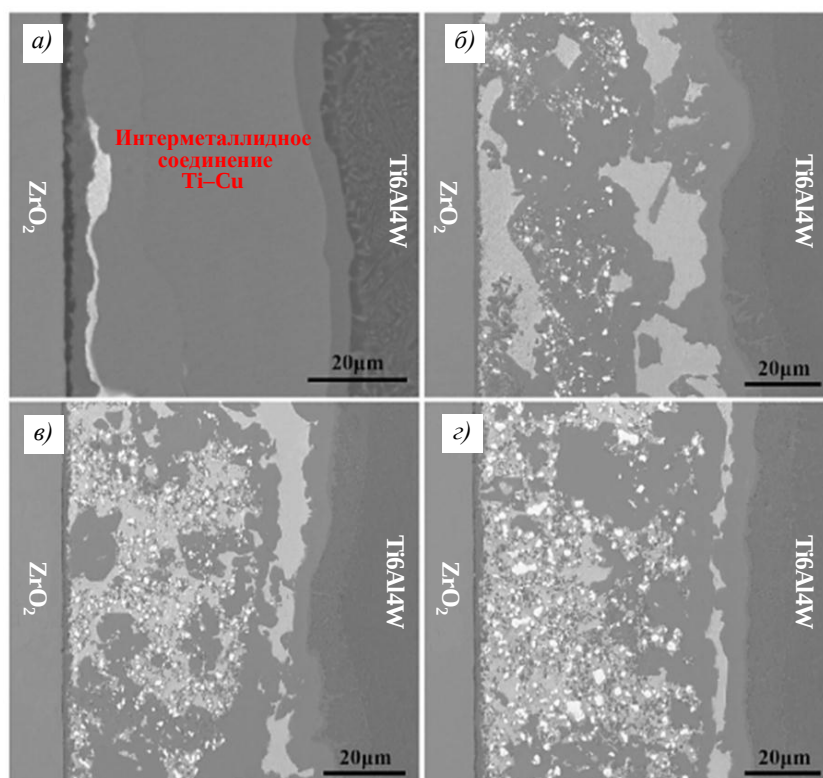


Рис. 6. Микроструктура зоны соединения, полученного при 870 °С в течение 10 мин, без WB (а) и с содержанием WB, % (по массе): 5 (б), 7,5 (в) и 10 (г) [23]

Исследования микроструктуры и механических свойств соединения Ti6Al4V/ZrO₂ с использованием присадочного сплава Ag–28% (по массе) Cu и добавками WB в диапазоне от 5 до 10% (по массе) показали, что добавление WB к присадочному металлу системы Ag–Cu способствует измельчению микроструктуры границы раздела и благоприятно сказывается на механических свойствах. С повышением температуры пайки (с 830 до 890 °С в течение 10 мин) происходит рост содержания количества нитевидных кристаллов TiB и частиц W на границе раздела (рис. 6), что способствовало снятию остаточных напряжений. Отмечается, что соединения, полученные при 870 °С в течение 10 мин, с содержанием 7,5% (по массе) WB обладали максимальной прочностью при сдвиге 83,2 МПа, что на 59,4% больше, чем без добавления WB [23].

Заключения

Возможность сочетания свойств волокнистых КМ на основе титановых сплавов со свойствами других материалов, таких как керамика, путем разнородного соединения позволит разрабатывать детали не только со сложной геометрической формой, но и с комбинацией свойств, значения которых превышают значения свойств этих материалов при их индивидуальном использовании. Однако разнородное соединение металла и керамики вызывает ряд проблем, которые приводят к сложностям получения бездефектной микроструктуры и высокой механической прочности соединений.

Образование остаточных напряжений на границе раздела имеет решающее значение в этих разнородных соединениях из-за несоответствия значений ТКЛР соединяемых разнородных материалов, но другие факторы, такие как технологические параметры соединения (температура, давление и продолжительность выдержки) и качество поверхности, также оказывают значительное влияние на надежность соединения.

Использование припоев на основе Ag и Ti позволяет получать качественные соединения титановых сплавов с керамикой с приемлемой механической прочностью. Однако образующиеся фазы, толщина реакционных слоев и возникновение остаточных напряжений не позволяют получить соединения с высокими механическими свойствами. Добавление таких элементов, как В, Ti и W, к припоям приводит к повышению механических свойств соединения, так как способствует образованию более тонких микроструктур и уменьшению накапливания остаточных напряжений, образующихся при охлаждении.

Библиографический список

1. Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 685. P. 784–798. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.212.
2. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №5. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
3. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №5. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексашин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2020. №1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
6. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
7. Hayat M.D., Singh H., He Z., Cao P. Titanium metal matrix composites: An overview // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 121. P. 418–438. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.04.005.
8. Smith P.R., Graves J.A., Rhodes C. Comparison of orthorhombic and alpha-two titanium aluminides as matrices for continuous SiC-reinforced composites // *Metallurgical Materials Transaction A*. 1994. Vol. 25A. P. 1267–1283. DOI: 10.1007/BF02652301.
9. Aldinger F., Weberruss V.A. *Advanced Ceramics and Future Materials: An Introduction to Structures, Properties, Technologies, Methods*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2010. P. 170–260.

10. Richerson D.W., Lee W.E. Composites Manufacturing // *Modern Ceramic Engineering: Properties, processing, and Use in Design, Composites Manufacturing*. 2018. Vol. 5. Is. 1. P. 58–59. DOI: 10.1016/0956-7143(94)90021-3.
11. Micari F., Buffa G., Pellegrino S., Fratini L. Friction Stir Welding as an Effective Alternative Technique for Light Structural Alloys Mixed Joints // *Proceedings of 11th International Conference on Technology of Plasticity*. 2014. Vol. 81. P. 74–83. DOI:10.1016/j.proeng.2014.09.130.
12. Darsell J.T., Weil K.S. High temperature strength of YSZ joints brazed with palladium silver copper oxide filler metals // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. Is. 7. P. 4519–4524.
13. Si X.Q., Cao J., Song X.G., Qu Y., Feng J.C. Reactive air brazing of YSZ ceramic with novel Al_2O_3 nanoparticles reinforced Ag–CuO– Al_2O_3 composite filler: micro-structure and joint properties // *Materials and Design*. 2017. Vol. 114. P. 176–184.
14. Wakelkamp W., van Loo F., Metselaar R. Phase relation in the Ti–Si–C system // *Journal of the European Ceramic Society*. 1991. Vol. 8. P. 135–139.
15. Mizuhara H., Huebel E., Oyama T. High-reliability joining of ceramic to metal // *American Ceramic Society Bulletin*. 1989. Vol. 68. Is. 9. P. 1591–1599.
16. Uday M.B., Ahmad-Fauzi M.N., Noor A.M., Rajoo S. Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic Metal // *Materials Science*. 2016. P. 169–175. DOI: 10.5772/64524.
17. Nakahashi M. Joining of ceramics to metals (1): Interfacial reactions between ceramics and metals // *Welding International*. 1996. Vol. 10. Is. 10. P. 765–770.
18. Yang Z., Lin J., Wang Y., Wang D. Characterization of microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ joints vacuum-brazed with Ag–Cu–Ti+W composite filler // *Vacuum*. 2017. Vol. 143. P. 294–302.
19. Niu G.B., Wang D.P., Yang Z.W., Wang Y. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 ceramic and TiAl alloy joints brazed with Ag–Cu–Ti filler metal // *Materials Science Ceramics International*. 2016. Vol. 42. P. 6924–6934.
20. Qiu Q., Wang Y., Yang Z., Wang D. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 ceramic and Ti6Al4V alloy joint brazed with inactive Ag–Cu and Ag–Cu+B // *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36. P. 2067–2074. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2016.01.078.
21. Feng J., Dai X., Wang D., Li R., Cao J. Microstructure evolution and mechanical properties of ZrO_2/TiAl joints vacuum brazed by Ag–Cu filler metal // *Materials Science and Engineering A*. 2015. Vol. 639. P. 739–746.
22. Dai X., Cao J., Liu J., Su S., Feng J. Effect of holding time on microstructure and mechanical properties of ZrO_2/TiAl joints brazed by Ag–Cu filler metal // *Materials and Design*. 2015. Vol. 87. P. 53–59.
23. Dai X., Cao J., Wang Z., Wang X., Chen L., Huang Y., Feng J. Brazing ZrO_2 ceramic and TC4 alloy by novel WB reinforced Ag–Cu composite filler // *Microstructure and properties. Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 15296–15305.

УДК 678.747.2:620.1

А.А. Евдокимов¹, Э.Ш. Имаметдинов¹, С.С. Малаховский¹**УСИЛЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ БЕТОНА
СИСТЕМОЙ ВНЕШНЕГО АРМИРОВАНИЯ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-73-80

Описываются результаты научно-исследовательской работы, посвященной усилению бетонных конструкций углеродным армирующим наполнителем со связующим холодного отверждения. В качестве объекта исследований выбраны: бетон марки М-350 и экспериментальный углепластик холодного отверждения на основе эпоксидной матрицы. Исследованы физико-механические характеристики углепластика, а также свойства образцов бетона, внешне армированного углепластиком после проведения натурной экспозиции в различных условиях и без нее. Установлено, что прирост прочности усиленных образцов, по сравнению с чисто бетонными образцами, составляет до 550%.

Ключевые слова: углепластик, бетон, упрочнение бетона, система внешнего армирования, экспозиция, растяжение при изгибе.

А.А. Evdokimov¹, E.Sh. Imametdinov¹, S.S. Malakhovskiy¹**STRENGTHENING CONCRETE BUILDING STRUCTURE
VIA REINFORCEMENT EXTERNAL SYSTEM FROM CARBON PLASTIC**

The article describes the results of research work on the reinforcement of concrete structures via carbon reinforcing filler with a cold curing resin. As an object of research were selected: brand of concrete M-350 and experimental cold curing carbon fiber based on an epoxy matrix. The physico-mechanical characteristics of carbon fiber are investigated. The properties of concrete samples externally reinforced with carbon fiber after conducting full-scale exposure in various conditions and without it are investigated. It was established, that strength gain of reinforced samples compared to purely concrete samples is up to 550%.

Keywords: carbon plastic, concrete, concrete hardening, external reinforcement system, exposure, stretch when bending.

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

Обеспечение надежной работы строительных конструкций, зданий и сооружений, долгосрочной и безопасной службы объектов строительства является главной задачей применяемых при изготовлении технологий. Поскольку с каждым годом увеличивается число сооружений жилищного и коммунального фонда, объектов транспортной инфраструктуры, которые находятся в предаварийном и аварийном состояниях, большую актуальность приобретают вопросы их восстановления и реконструкции. Статистика МЧС свидетельствует о том, что в Российской Федерации ежегодно происходит от пяти до десяти обрушений объектов производственного, социально-бытового и другого назначения. В число объектов, рухнувших за последние 20 лет, входят 26 автомобильных мостов и более десятка зданий. Избежать подобных ЧП, а также вернуть в эксплуатацию множество аварийных сооружений позволяют современные методы усиления железобетонных конструкций, одним из которых

является метод усиления бетонных конструкций непрерывными волокнистыми армированными материалами, такими как углепластики [1].

Благодаря сочетанию высоких прочностных характеристик, низкой плотности, технологичности, коррозионной и влагостойкости современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) в сфере строительной индустрии являются конкурентоспособными, по сравнению с применяемыми в настоящее время металлическими материалами и железобетонными конструкциями [2, 3]. Развитие перспективных методов и технологий изготовления новых полимерных материалов способствует снижению стоимости изделий, изготовленных из них, что в свою очередь позволяет снизить стоимость их производства [4, 5]. Изготовление конструкций из ПКМ, их эксплуатация, а также ремонт, защита и усиление волокнистыми наполнителями и связующими холодного отверждения уже существующих сооружений (рис. 1) путем создания системы внешнего армирования (СВА) имеют в перспективе большую эффективность, экономическую выгоду и возможность их использования без рисков, связанных с загрязнением окружающей среды.



Рис. 1. Армирование бетонных конструкций углеродной лентой

Изделия строительного назначения, изготовленные из ПКМ, обладают, как правило, низкой плотностью (в ~4 раза легче стальных), что позволяет реализовать монтаж конструкций в течение сокращенного временного интервала без дополнительного использования тяжелой строительной техники, что в свою очередь обеспечивает существенный экономический эффект [6].

Наиболее распространенными связующими для изготовления ПКМ строительного назначения являются полимерные композиции на основе полиэфирных, эпоксивинилэфирных и эпоксидных смол [7, 8]. Данный класс смол способен отверждаться при достаточно низкой (комнатной) температуре без применения дополнительного нагрева, что позволяет использовать их при изготовлении ПКМ в «полевых» условиях.

Большинство работ по разработке композиционных бетонов, армированных углеродным волокном и используемых при строительстве укрепленных сооружений, направлены на внедрение ПКМ в строительную отрасль [9–11]. Примером усиления конструкций при помощи СВА являются проекты применения углепластиков для реконструкции архитектурных построек Италии и Франции [12]. При этом следует учитывать экологические аспекты использования углепластиков в строительной индустрии, в частности воздействие выделения газов в случае пожара [13].

В данной статье представлены результаты исследования механических характеристик образцов исходного бетона и бетона, внешне армированного углепластиком марки ВСЭ-24/ЛР-300. Изучение механических свойств и стойкости

данного композита необходимо для анализа перспектив применения этого материала в строительных конструкциях.

Технология проведения ремонтно-восстановительных работ строительных конструкций с использованием углеродного наполнителя и связующего холодного отверждения может быть востребована для ремонта и усиления мостовых сооружений, эстакад, жилых и промышленных зданий, восстановления несущей способности строительных конструкций, сниженной вследствие коррозии металлической арматуры и разрушения бетона.

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») [4, 14, 15].

Материалы и методы

Объектами исследования являлись образцы, представляющие собой прямоугольные призмы из бетона марки М-350 размерами 270×70×70 мм (для исследования прочности при изгибе) и 70×70×70 мм (для исследования адгезии бетона к углепластику). На часть призм размером 270×70×70 мм с двух и четырех сторон методом контактного формования наносили углепластик на основе эпоксидной смолы марки ВСЭ-24 и безаппретной универсальной углеродной ленты типа ЛР-300. Часть призм для сравнения испытывали без нанесенного на их поверхность углепластика. Призмы размером 70×70×70 мм оборачивали углепластиком с четырех сторон. В данном исследовании для изготовления углепластика использовали связующее холодного отверждения марки ВСЭ-24, основу которого составляет эпоксидная диановая смола марки ЭД-20, а в качестве наполнителя – безаппретную универсальную углеродную ленту типа ЛР-300 на основе углеродного жгута марки УК-П. Критериями выбора компонентов являлись низкая стоимость связующего и возможность пропитки углеродного наполнителя различными классами связующих холодного отверждения методом контактного формования, что гарантировало широкую применимость исследуемой технологии на реальных объектах строительной инфраструктуры.

Бетонные призмы перед проведением испытаний для полного набора прочности выдерживали в течение 28 суток при температуре 20 °С и влажности 35±5% (при комнатных условиях).

Подготовку поверхности бетона, раскрой углеродного наполнителя, нанесение слоев связующего холодного отверждения и укладку между ними углеродного наполнителя (пропитку наполнителя связующим холодного отверждения) проводили при температуре 15–35 °С и влажности не более 85%; массовая доля связующего в углепластике составляла 45±5%.

Результаты и обсуждение

Основные физико-механические характеристики (средние значения) экспериментального углепластика холодного отверждения марки ВСЭ-24/ЛР-300 на основе эпоксидной матрицы (далее – углепластик):

Плотность, г/см ³	1,41
Пористость, %	3,6
Толщина монослоя, мм	0,19
Предел прочности при растяжении (по основе), МПа	1130
Модуль упругости при растяжении (по основе), ГПа	95
Предел прочности при сжатии, МПа	935
Предел прочности при сдвиге в плоскости листа, МПа	50
Продолжительность остаточного горения, с	>60
Длина обугливания, мм	290
Группа дымообразования	V (сильнодымный)

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к строительным конструкциям из ПКМ с точки зрения пожаробезопасности, все материалы должны отвечать нормам СНиП 21-01-97. Поэтому дополнительно исследовали горение (ОСТ1 90094–79) и дымообразование (ГОСТ 24632–81) углепластика. Определили, что продолжительность остаточного горения углепластика >60 с, длина обугливания 290 мм, группа дымообразования V (сильнодымный). Для предотвращения возможных негативных последствий, связанных с распространением пламени в строительных конструкциях, необходимо наносить на углепластик слой огнезащитного покрытия. В частности, для этих целей хорошо зарекомендовало себя огнезащитное покрытие марки ВЗО-9Х [16].

Из представленных данных видно, что углепластик обладает достаточно высокой прочностью при растяжении и сжатии, однако является горючим. С целью определения прочности межфазного взаимодействия рассмотрели адгезию на границе «бетон–углепластик».

Далее представлены значения прочности при отрыве клеевого соединения бетона с углепластиком по ОСТ1 90069–72 в исходном состоянии, после испытаний в различных климатических зонах (Московский центр климатических испытаний (МЦКИ) и Геленджикский центр климатических испытаний (ГЦКИ) им. Г.В. Акимова) и при разных условиях экспозиции:

Условия экспозиции	Предел прочности при отрыве, МПа, при 20 °С
Исходное состояние	1,8
Тепловлажностное старение в течение 3 мес	2,0
Камера с тропическим климатом в течение, мес:	
1	2,1
3	2,3
Естественное старение (открытая площадка; в течение 3 мес):	
МЦКИ	2,3
ГЦКИ	2,3
Тепловой ресурс (при 80 °С в течение 2000 ч)	1,6

Выявлено незначительное снижение прочности (~11%) после экспозиции при температуре 80 °С в течение 2000 ч, которое объясняется частичной деградацией полимерной матрицы вследствие длительного воздействия повышенной температуры. Во всех остальных случаях наблюдается увеличение показателя прочности при отрыве клеевого соединения бетона с углепластиком относительно исходных значений, что можно объяснить продолжающимися процессами сшивки полимерной матрицы в углепластике. В целом установлено сохранение адгезионных свойств углепластика к бетону на высоком уровне. Внешний вид образцов для исследования адгезионных свойств представлен на рис. 2.

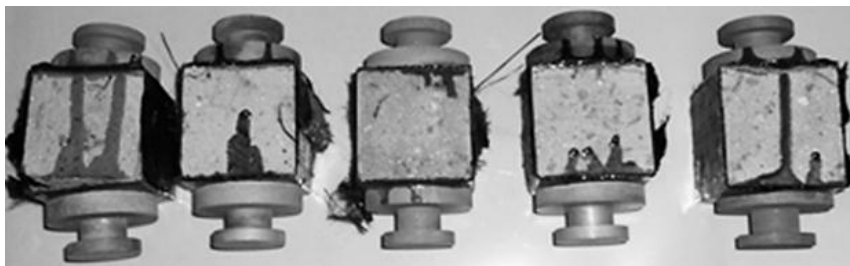


Рис. 2. Вид образцов после испытаний на отрыв клеевого соединения бетона с углепластиком

Физико-механические характеристики образцов бетона, внешне армированного углепластиком по ГОСТ 10180–90 при температуре 20 °С в исходном состоянии, после испытаний в различных климатических зонах (МЦКИ и ГЦКИ) и при разных условиях экспозиции приведены в таблице.

Прочность при изгибе образцов бетона, армированного углепластиком марки ВСЭ-24/ЛП-300 в исходном состоянии, после испытаний в различных климатических зонах и при разных условиях экспозиции (средние значения)

Условия экспозиции	Прочность при изгибе, МПа, образцов балок бетона			Прирост прочности*, раз
	без углепластика	с двумя ребрами, армированными углепластиком	с четырьмя ребрами, армированными углепластиком	
Исходное состояние	4,6	16,2	25,2	3,5/5,5
Тепловлажностное старение в течение 3 мес	3,7	13,3	20,5	3,6/5,5
Камера с тропическим климатом в течение, мес:				
1	5,0	12,4	20,7	2,5/4,1
3	4,4	15,1	23,8	3,4/5,4
Естественное старение (открытая площадка; в течение 3 мес):				
МЦКИ	3,1	16,1	26,4	5,2/8,5
ГЦКИ	5,4	15,2	28,1	2,8/5,2
Тепловой ресурс (при 80 °С в течение 2000 ч)	4,6	19,0	19,0	4,1/4,1

* В числителе – значения для образцов, армированных с двух сторон; в знаменателе – с четырех сторон.

Установлено, что выдержка в различных климатических зонах и при разных условиях экспозиции не оказала влияния на внешний вид углепластика (рис. 3). Значения прочности при изгибе образцов в исходном состоянии оказались больше у призм, армированных с двух сторон, по сравнению с неармированными призмами, – в 3,5 раза, а у образцов, армированных с четырех сторон, – в 5,5 раза. Происходило также незначительное увеличение прочности после естественного старения (для образцов, армированных с четырех сторон) по сравнению с прочностью при изгибе образцов в исходном состоянии. Это обусловлено, очевидно, сшивкой полимерной матрицы в углепластике под воздействием солнечной радиации и продолжающимся процессом увеличения прочности бетонной смеси в условиях умеренного промышленного и тропического влажного климата [17]. Кроме того, следует отметить, что порядок увеличения прочности у армированных и неармированных образцов сохраняется также и после экспозиции, что свидетельствует о положительном влиянии армирования на бетонные образцы.

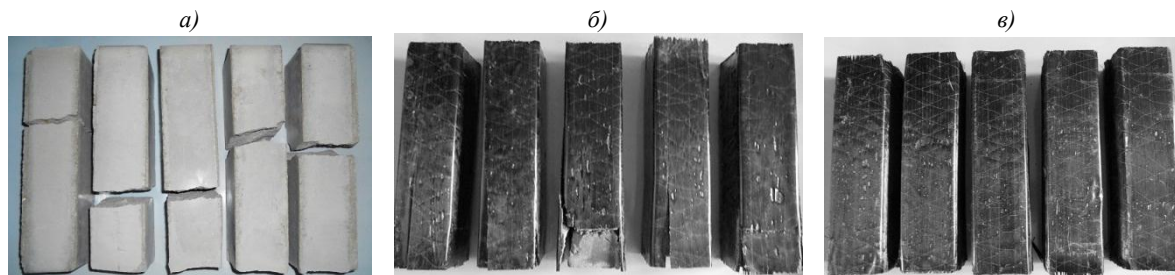


Рис. 3. Образцы бетона без системы внешнего армирования (а), внешне армированные углепластиком с четырех сторон (б), а также после экспозиции при температуре 80 °С в течение 2000 ч перед испытаниями (в)

Наблюдаемое явление увеличения прочности образцов-имитаторов строительных конструкций при обертывании вокруг них обечайки из ПКМ можно объяснить так называемым эффектом «обоймы». Так, в научно-технической литературе отмечается эксперимент, проводимый с бетонными цилиндрами, заключенными в несъемную опалубку из углепластика [18]. Создаваемое в бетоне оболочкой из углепластика пространственно-напряженное состояние (так называемый эффект «обоймы») приводит к повышению несущей способности бетонного ядра, т. е. к увеличению разрушающей нагрузки без увеличения площади сечения (рис. 4). Таким образом, эффект «обоймы» характерен не только для образцов цилиндрической формы, испытанных на сжатие, но и для образцов в виде призмы, испытанных на изгиб.

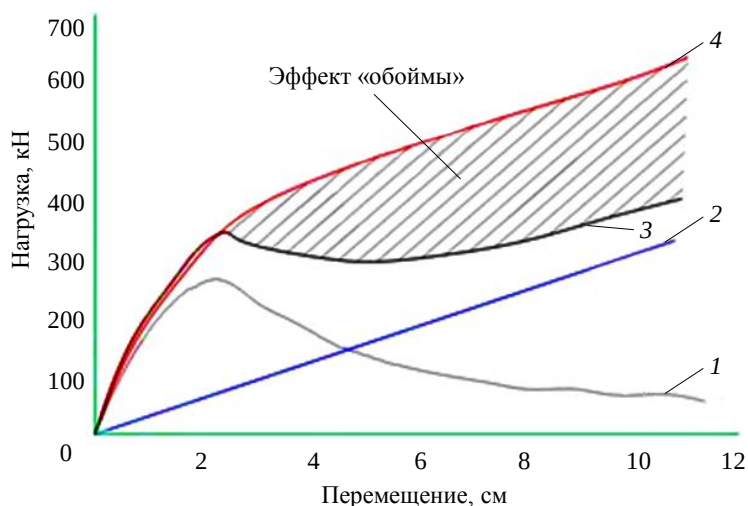


Рис. 4. Диаграмма «напряжение–деформация» у образцов из бетона (1), композитной трубы (2), композитной трубы с бетонным сердечником – математический расчет (3), композитной трубы с бетонным сердечником – данные испытаний (4)

Для исследования защитных свойств внешне армирующего бетон углепластика также проведены испытания на водостойкость. Определили, что за 30 суток экспозиции в воде привес для бетона без армирования составил 6,98%; для бетона, внешне армированного углепластиком, 0,19%. Меньший привес свидетельствует о том, что углепластик работает как защитный слой, снижающий водонасыщение бетона и, как следствие, способствующий повышению несущей способности бетонной конструкции. Увеличение массы самого углепластика составило не более 0,75%, что свидетельствует о его влагостойкости и коррелирует с данными проведенных испытаний на водостойкость. Таким образом, можно наблюдать высокие влагозащитные свойства углепластика применительно к бетонной конструкции.

Заключения

Система внешнего армирования из углепластика, будучи нанесенной на железобетонные строительные конструкции, увеличивает их несущую способность в 5,5 раза (для образцов с нанесением СВА с четырех сторон). Порядок увеличения прочности у образцов с СВА и без нее наблюдается также и после экспозиции, что свидетельствует о положительном влиянии СВА на бетонные образцы. Увеличение прочности бетонных образцов с нанесенной СВА из ПКМ объясняется создаваемым в бетоне при приложении нагрузки на образец с пространственно-напряженным состоянием – эффекта «обоймы», который в свою очередь приводит к увеличению разрушающей нагрузки без увеличения площади сечения.

Установлено, что адгезия исследованных образцов углепластика к бетону составляет 1,8 МПа. Выдержка в различных условиях экспозиции и климатических зонах не оказала существенного влияния на адгезионные свойства (сохранение свойств на уровне 89–100% в зависимости от вида экспозиции). Таким образом, снижение прочности адгезионного соединения «бетон–углепластик» незначительное после влияния эксплуатационных факторов, что свидетельствует о том, что конструкция будет работать длительное время при разных условиях эксплуатации. Экспозиция в воде в течение 30 суток показала, что привес для образцов без СВА составил 6,98%, а для образцов с СВА: 0,19%. Меньший привес свидетельствует о том, что углепластик работает как защитный слой, снижающий водонасыщение бетона и, как следствие, способствующий увеличению его несущей способности, тем самым продлевая срок эксплуатации.

Кроме того, проведенные исследования показали эффективность применения СВА на основе экспериментального углепластика для бетонных строительных конструкций. Использование разработанных материалов и технологии не только может увеличить несущую способность строительных объектов, но также и поможет восстановить объекты, находящиеся в предаварийном состоянии, тем самым увеличив срок их службы. Применение разработанных технологических решений допустимо, в частности, при строительстве и реконструкции опорных сооружений, колонн зданий как квадратного (прямоугольного), так и круглого сечений. Причем возможность значительного увеличения несущей способности рассматриваемых строительных конструкций путем применения СВА позволяет использовать их в более ответственных элементах без увеличения площади их поперечного сечения или же изготавливать конструкции меньшего сечения без изменения величины полезной нагрузки. Это в свою очередь даст возможность сэкономить строительные материалы и минимизировать издержки на строительство или реконструкцию всего сооружения в целом. Потенциальными потребителями разработанной технологии и научно-технической продукции могут быть различные ремонтные и строительные организации.

Библиографический список

4. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е., Донецкий К.И. Применение плетеных преформ для полимерных композиционных материалов в гражданских отраслях промышленности (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-5-5.
5. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Раскутин А.Е., Панина Н.Н. Свойства угле- и стеклопластиков на основе плетеных преформ // Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 54–59. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-54-59.
6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
7. 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.
8. Вешкин А.Е. Технология безавтоклавного формования низкопористых полимерных композиционных материалов и крупногабаритных конструкций из них: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2016. С. 5–15.
9. Евдокимов А.А., Раскутин А.Е., Мишкин С.И., Михалдыкин Е.С. Арочные мосты с применением углепластиковых арочных элементов // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №2. С. 22–29.

10. Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуревич Я.М., Панина Н.Н. Связующее холодного отверждения для строительной индустрии // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №5. С. 40–44.
11. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р. Внутренние напряжения в отвержденных полиэфирных связующих для ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №5 (77). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-12-21.
12. Волкова А.А., Пайков А.В., Столяров О.Н. Структура и свойства текстильно-армированного бетона // Инженерно-строительный журнал. 2015. №7 (59). С. 50–56.
13. Гайнанов Д.Г., Сизов А.Г., Филиппов Ю.Н. Усиление железобетонных строительных конструкций углеродным волокном // Экспертиза промышленной безопасности и диагностика опасных производственных объектов. 2015. №4. С. 107–108.
14. Башжанов А.Е. Применение инновационных композитных материалов в усиление железобетонных элементов конструкций // Наука, техника и образование. 2015. №4. С. 117–119.
15. Разработка и использование системы внешнего армирования углеродными полимерными волокнами для железобетонных конструкций. URL: <https://afzir.com/wp-content/uploads/2017/11/Externally-bonded-FRP-Reinforcement-for-RC-structures.pdf> (дата обращения: 01.07.2020).
16. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
17. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
18. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
19. Венедиктова М.А., Краснов Л.Л., Кирина З.В. Некоторые аспекты применения огнезащитных покрытий (обзор) // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №1. Ст. 2. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 25.06.2020).
20. 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.
21. Мишкин С.И., Раскутин А.Е., Евдокимов А.А., Гуляев И.Н. Технологии и основные этапы строительства первого в России арочного моста из композиционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №6 (54). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.

УДК 678

О.Н. Клименко¹, М.И. Валуева¹, А.Н. Рыбникова¹**ПОЛИМЕРНЫЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
В СПОРТЕ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-81-89

Представлен обзор научно-технической информации – российских и зарубежных периодических изданий, патентов на изобретения – в области применения полимерных материалов в индустрии спорта и спортивной инфраструктуре. Приводятся данные о мировых производителях, применяемых технологиях, а также о российских разработках в этом направлении; показаны примеры практического использования полимерных материалов в спортивной отрасли. Особое внимание уделяется полимерным композиционным материалам, в частности, на основе углеродных волокон.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, полимерные материалы, армирующие наполнители, углепластики, спорт, спортивная инфраструктура, спортивный инвентарь.

O.N. Klimenko¹, M.I. Valueva¹, A.N. Rybnikova¹**POLYMERS AND POLYMER COMPOSITES IN SPORT (review)**

Provides an overview of scientific and technical information – Russian and foreign periodicals, patents for inventions – in the field of the use of polymeric materials in the sports industry and sports infrastructure. Data on world manufacturers, applied technologies, Russian developments in this direction are presented, examples of the practical use of polymeric materials in the sports industry are shown. Special attention is paid to polymer composite materials, in particular, based on carbon fibers.

Keywords: polymeric composite materials, polymeric materials, reinforcing fillers, carbon plastics, sports, sports infrastructure, sports equipment.

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

Производство спортивного инвентаря требует использования экономически эффективных, высокотехнологичных материалов с повышенными прочностными характеристиками [1–3]. Таковыми являются полимерные композиционные материалы (ПКМ). Практика показывает, что путем подбора состава и свойств компонентов ПКМ (матрицы и наполнителя, их соотношения, ориентации наполнителя) можно обеспечить получение практически любых изделий с заранее заданным сочетанием эксплуатационных и технологических свойств [2].

В настоящее время в спортивной индустрии широко используются новейшие достижения научно-технического прогресса, благодаря которым спортсмен может побеждать не только за счет своих физических и интеллектуальных способностей или возможностей, а благодаря наличию инвентаря, которого нет у соперников [4].

Инновации в области технологий получения и переработки ПКМ успешно применяются для создания изделий спортивной индустрии – теннисных и бадминтонных ракеток, бейсбольных бит, корпусов каноэ, лыж и лыжных палок, рам для велосипедов,

досок для серфинга, клюшек для гольфа и хоккея и др. До появления ПКМ в качестве материалов для изготовления спортивного инвентаря в основном использовали древесину, нержавеющую сталь и алюминиевые сплавы [5, 6].

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

Рынок композитов для спортивной отрасли

По данным аналитического центра MarketsandMarkets, в 2015 г. объем рынка спортивного оборудования из композиционных материалов составил 2,73 млрд долл. Рассматривая текущие тенденции, аналитики прогнозировали ежегодный рост данного направления на 5,59% в период с 2016 по 2021 г. [7].

К ключевым факторам роста мирового рынка спортивных товаров относят возрастающее число патентов на спорттовары, изготовленные с применением ПКМ [8–11], развитие обрабатывающей промышленности, а также непрекращающиеся сообщения о новых запусках продуктов, соглашениях и расширении активности компаний.

По мнению экспертов [7], использование композитов в клюшках для гольфа является самым быстроразвивающимся направлением в производстве спортивных товаров из композитов в 2016–2021 гг. Это связано с тем, что использование композиционных материалов в конструкции рукоятки клюшки уменьшает ее массу, что позволяет разработчикам увеличивать массу головки, сохраняя общую массу клюшки небольшой. Более тяжелая головка при небольшой массе клюшки помогает игроку резче замахиваться, за счет чего увеличивается дальность полета мяча.

Некоторые компании уже производят композитные клюшки для гольфа. В частности, в США это Aldila Inc., True temper, Fujikura composites, Callaway Golf. Кроме того, отмечается рост производства клюшек, изготовленных с применением ПКМ, в странах Азии и Дальнего Востока [7].

Финская компания Amer Sports является одним из основных производителей спортивного оборудования из композитов, представленного на мировом рынке.

Ведущими мировыми разработчиками и производителями материалов для изделий спортивного назначения в настоящее время являются следующие компании: Toray Industries Inc. (Япония), Teijin Limited (Япония), SGL Group (Германия), Hexion Inc. (США), EI du Pont de Nemours and Company (США), Hexcel (США) и др., а наиболее известными производителями композитных спортивных товаров – Aldila Inc. (США), Amer Sports (Финляндия), Jarden Composites (США), Fischer Sports GmbH (Австрия), Topkey Corporation (Тайвань) и Rossingol (Франция) [7].

Применение ПКМ в спортивной индустрии

По мнению экспертов [12, 13], ожидается, что самым быстроразвивающимся и перспективным направлением станет производство оборудования, изготовленного из композитов на основе эпоксидных смол. В части армирующих наполнителей быстрорастущим сегментом индустрии спорта являются товары, изготовленные с применением углеродного волокна (УВ) [14, 15]. На основе углеволоконных композитов в настоящее время производят велосипеды, лыжи, сноуборды, скейтборды и лонгборды, ракетки для тенниса, клюшки для хоккея и гольфа.

Автоконцерн Audi в сотрудничестве с Немецкой ассоциацией лыжного спорта разработал высокотехнологичные лыжи Audi Carbon Ski, которые выполнены в виде деревянного сердечника, заключенного в алюминиевый и титановый слои с покрытием из высокопрочного УВ. Масса лыж составляет 1550 г, что на 200 г меньше массы аналогов [16].

Российская компания «Ментор» под брендом NOWING производит спортивные лодки, каноэ, весла из стекло- и углепластика [4].

В изобретении [17] представлена технология изготовления каркаса теннисной ракетки из углепластика, а в изобретении [18] – рамы велосипеда.

Углеродное волокно в качестве материала для спортивного инвентаря превосходит по многим характеристикам стекловолокно и другие типы волокон. Характеристики разных типов волокон представлены в виде сравнительных гистограмм на рис. 1 [19].

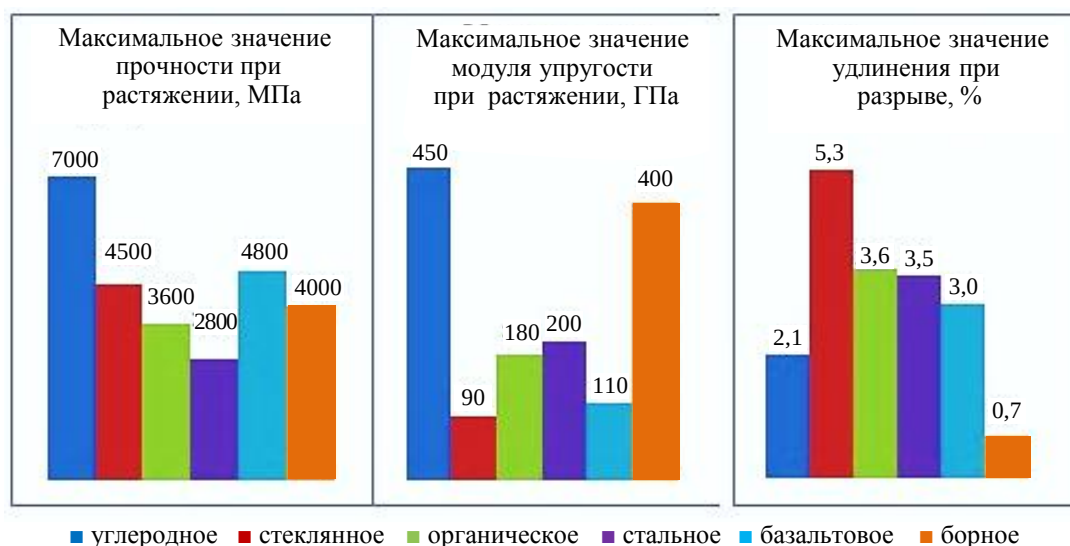


Рис. 1. Сравнительные характеристики разных типов волокон [19]

Преимуществами спортивного инвентаря из ПКМ на основе УВ перед изделиями из традиционных материалов являются: небольшая масса, высокая прочность, низкая способность к деформации, вибрационная стойкость и высокая удельная жесткость [19, 20]. Материалы на основе УВ также применяются при производстве амуниции и защитных средств для спортсменов (наколенников, налокотников и др.) [21].

ПКМ используют при изготовлении саней для бобслея – бобов. Первые сани для бобслея были сделаны в 1904 г. В самом начале развития данного вида спорта сырьем для производства саней служило исключительно дерево; в настоящее время боб состоит из цельнометаллического корпуса, который закрывают обтекателем из углепластика, а затем закрепляют на двух полозьях [22].

Полимерные композиционные материалы нашли широкое применение и при изготовлении спортивных автомобилей и мотоциклов. Первое углекомпозитное шасси для гонок «Формулы-1» изготовлено в 1981 г. Применение углепластика позволяет создать максимально прочный и в то же время легкий гоночный автомобиль. В Великобритании открыт центр углекомполитов McLaren, на базе которого осуществляется производство легких и прочных корпусов для гоночных и спортивных автомобилей McLaren. Британским производителем изготовлен спортивный суперкар McLaren Senna, масса углекомпозитного кузова которого составляет <1360 кг [23].

В России разработан и изготовлен уникальный обвес с улучшенными аэродинамическими характеристиками из УВ для мотоцикла марки Kawasaki ZX-10RP. Применение принципиально новой аэрогидродинамической схемы в производстве обвеса оказало положительное влияние на скоростные показатели мотоцикла, увеличив скорость на 3–4 км/ч. Кроме того, удалось достичь более эффективного торможения при прохождении поворотов. Мотоцикл с композитным обвесом меньше вибрирует и более стабилен во время гонки [24].

Следует отметить, что применение ПКМ на основе УВ в спортивной индустрии составляет 12% от общемирового потребления углеродных волокон [12]. Таким образом, данное направление по использованию ПКМ занимает третье место после автомобилестроения (18%), ветроэнергетики (18%) и авиакосмической техники (15%) (рис. 2).

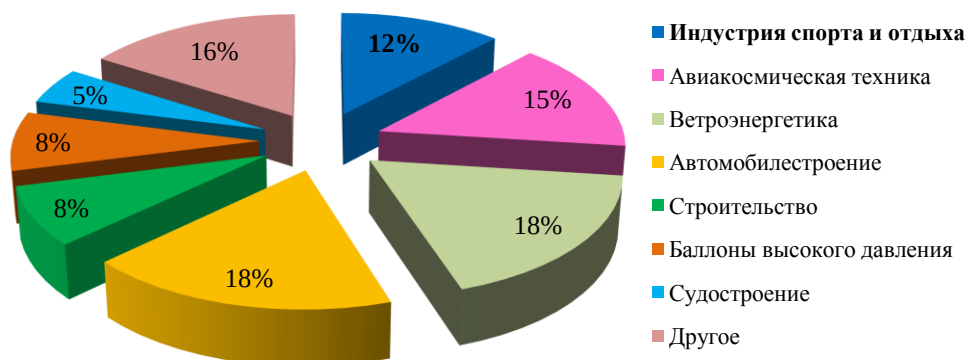


Рис. 2. Мировая структура потребления углеродных материалов [25]

Компании по производству спортивного инвентаря и одежды со всего мира постоянно совершенствуются, применяя современные технологии [20, 21, 25, 26] и являясь в том числе одними из основных потребителей быстроотверждаемых препрегов. При снижении стоимости данных видов препрегов производители изделий из ПКМ отдают предпочтение более энергоэффективным технологиям формования. Так, например, на Международной выставке спортивных товаров и технологий ISPO Munich 2020, которая проходила с 26 по 29 января в Мюнхене (Германия), было представлено связующее быстрого отверждения, которое может быть использовано для производства различных видов спортивного инвентаря – лыж, палок, сноубордов, вейкбордов, клюшек. Связующее отверждается под прессом при температуре 130 °С всего за 15 мин [27].

В феврале 2020 г. в Москве состоялся закрытый предварительный показ российских композитных клюшек «Заряд» [28] третьего поколения сезона 2020–2021 гг., обладающих улучшенными характеристиками относительно массы и прочности, а также ярким дизайном (рис. 3). В коллекции представлены модели, предназначенные для хоккеистов всех уровней подготовки – от профессионалов до любителей, включая флагманские модели семейств АК, С и Т массой всего 390 г при длине клюшки 63 см [29].



Рис. 3. Внешний вид клюшки «Заряд» [29]

В настоящее время выпускается довольно широкий ассортимент связующих и препрегов быстрого отверждения, в основном на эпоксидных (реже – на фенолформальдегидных) смолах с углеродными и стеклянными наполнителями. Создаваемые современные промышленные эпоксидные и фенолформальдегидные связующие обеспечивают относительно невысокую температуру и короткое время отверждения, а также повышенные эксплуатационные характеристики материалов на их основе. Например, компания Hexcel (США) выпускает полуфабрикаты быстрого отверждения, к которым относятся препрег углепластика марки HexPly M52, отверждаемый за 15 мин при температуре 120 °С, а также препрег углепластика марки HexPly EN04, отверждаемый за 2 мин при температуре 138 °С. Кроме того, компания Hexcel выпускает препреги, предназначенные для товаров спортивной индустрии. Такими являются препреги углепластика марок HexPly M78, отверждаемый за 7 мин при температуре 120 °С, и HexPly M77, отверждаемый за 2 мин при температуре 150 °С [30].

Дальнейшее внедрение быстроотверждаемых связующих и полуфабрикатов в спортивную индустрию позволит ускорить технологический процесс, повысить производительность, снизить энергетические затраты и объемы расходных материалов [25]. Производство и применение угле- и стеклопрепегов на основе таких связующих не требует покупки специального дополнительного оборудования, что является еще одним преимуществом.

Во ФГУП «ВИАМ» имеется опыт разработки быстроотверждаемых связующих для препреговой технологии формования ПКМ на основе фенолформальдегидных смол. Например, создано фенолформальдегидное связующее марки ВСФ-16М, которое является модификацией связующего РС-Н. Оптимальный режим отверждения данного связующего – выдержка в течение 20 мин при температуре 140 °С [31]. Кроме того, разработана широкая линейка эпоксидных и других классов связующих и ПКМ на их основе. Материалы ФГУП «ВИАМ», разрабатываемые в интересах авиационно-космической промышленности, удовлетворяющие самым высоким требованиям и обладающие необходимым уровнем эксплуатационных характеристик, также являются перспективными для применения в спортивной отрасли.

Полимерные материалы в спортивных сооружениях

Благодаря таким качествам, как высокая прочность, коррозионная стойкость и низкая удельная масса ПКМ широко применяются и в конструкциях спортивных сооружений [32, 33].

Одним из самых значимых спортивных событий в России стало проведение Чемпионата мира по футболу в 2018 г. Этому предшествовал большой объем работ по проектированию и строительству современных стадионов. Самым популярным полимерным материалом при подготовке стадионов, в частности кровли, стал поликарбонат. Поликарбонат применяется для изготовления легких конструкций с длинными пролетами, которые пропускают свет. Материал технологичен и экологичен в производстве и использовании, при этом под прозрачной крышей лучше растет газон, так как поликарбонат отражает солнечные лучи, предохраняя покрытие от перегрева. Например, на стадионе «Фишт» в г. Сочи поликарбонатом покрыты две боковые трибуны и крыша, а на стадионах «Нижний Новгород» (г. Нижний Новгород) и «Самара Арена» (г. Самара) из поликарбоната выполнены прозрачные козырьки, защищающие зрителей от непогоды. На стадионе «Лужники» (г. Москва), помимо кровли из поликарбоната, сооружен навес, предназначенный для защиты болельщиков от непогоды и яркого солнца. Для защиты от ультрафиолета, вызывающего помутнение материала, крыша из поликарбоната на стадионе «Крестовский» (г. Санкт-Петербург) покрыта тонкой, легкой,

но прочной мембраной из этилфлуорэтилена (ETFE) (рис. 4). Этот материал, разработанный в 1970-х гг. для авиационной и космической промышленности, пропускает свет, удерживает тепло и в то же время защищает от осадков – снег и пыль не задерживаются на поверхности мембраны [34].

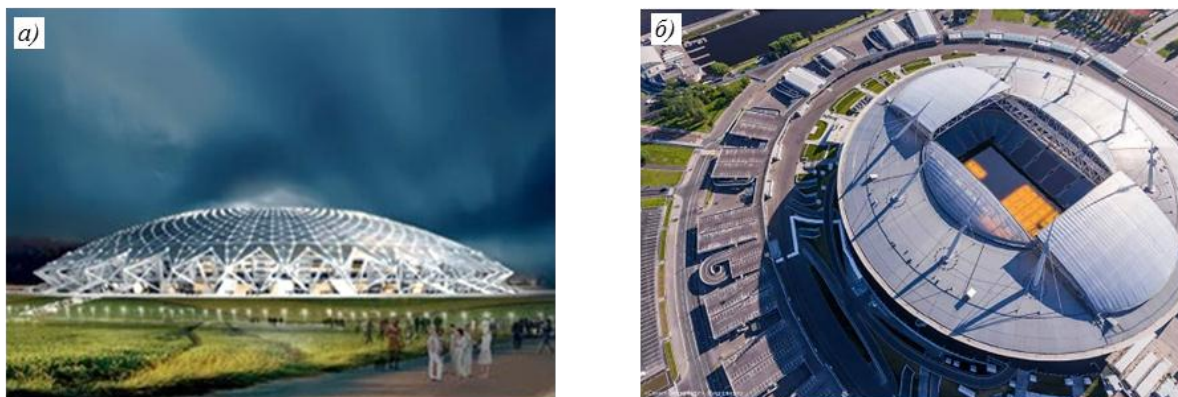


Рис. 4. Стадионы с кровлей, выполненной из поликарбоната [34]:
а – «Самара Арена» (г. Самара); б – стадион «Крестовский» (г. Санкт-Петербург)

На футбольном поле стадиона «Лужники» (г. Москва) также использованы полимерные материалы. За натуральным газоном, соответствующим требованиям Международной федерации футбола, намного сложнее ухаживать, чем за его искусственным аналогом, при этом еще и суровый российский климат создает дополнительные проблемы – из-за перепадов температур и осадков газон «расползается». Для поддержания состояния газона на необходимом уровне на столичной арене использовали прием «прошивки» травы мягкими полиэтиленовыми волокнами (рис. 5) – таким образом газон укрепляется и при этом соответствует требованиям по минимизации травм футболистов.



Рис. 5. Футбольное поле стадиона «Лужники» (г. Москва) [34]

В настоящее время для покрытия трибун используют полиуретановые составы. Например, на стадионе «Самара Арена» (г. Самара) применили дополнительное многослойное защитное покрытие для трибун, состоящее из грунта, кварцевого песка, клея и полиуретана. Результатом использования такого покрытия является образование прочного невидимого барьера, защищающего поле от ультрафиолетовых излучений, осадков

и механических повреждений. Подобные покрытия характеризуются высокими механической прочностью и износостойкостью, что делает их более долговечными по сравнению с бетонными полами или плиткой.

Еще одной конструкцией на стадионе, выполненной из пластика, являются кресла, основное требование к которым – прочность, так как на них воздействуют как время и непогода, так и активные болельщики. Второй обязательный критерий – удобство для болельщиков. Установленные на стадионе «Нижний Новгород» (г. Нижний Новгород) кресла сделаны из полипропилена повышенной прочности и прикреплены к ступеням трибун с использованием полиамидных консолей, или ног-опор. Полиамид не подвергается коррозии и не теряет своих свойств под воздействием осадков. По мнению разработчиков, кресла со временем не потеряют своей эргономичной формы и рассчитаны на длительную эксплуатацию [35].

Заключения

Полимерные композиционные материалы нашли массовое применение в спортивной инфраструктуре благодаря широкому спектру свойств – относительно низкой удельной массе; повышенным физико-механическим характеристикам, оптимальным для спортивного инвентаря; высокому сопротивлению трению и истиранию, а также долговечности. Лидерами на мировом рынке спортивного инвентаря являются крупные компании из Японии, Германии, США, Финляндии, которые владеют филиалами во многих странах мира.

В настоящее время в России имеется опыт производства спортивного оборудования из ПКМ. Развитие производства отечественного спортивного инвентаря, обладающего передовыми характеристиками, позволит заполнить нишу на российском и международном рынках и станет важным фактором роста потенциала российских спортсменов как на профессиональном, так и на любительском уровне.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработка на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Все на матч // *Нефтехимия*. 2017. №1. С. 28–33. URL: <http://neftehimia-journal.ru/infrastructure/vse-na-match> (дата обращения: 25.06.2020).
5. 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.
6. Zhang L. The application of composite fiber materials in sports equipment // 5th International Conference on Education, Management, Information and Medicine (EMIM 2015). 2015. April. P. 450–453. URL: <https://www.atlantis-press.com/proceedings/emim-15/21459> (дата обращения: 20.06.2020).
7. Спортивный рынок композитов к 2021 году составит почти \$4 млрд // *Basalt. Today*. URL: <http://basalt.today/2016/06/5270> (дата обращения: 25.06.2020).
8. Спортивный шест для прыжков в высоту и полимерный композиционный материал для его изготовления: пат. 2050879 Рос. Федерация. №92012699/12; заявл. 17.12.92; опубл. 27.12.95.

9. Hockey stick shaft: пат. US5419553A №07/954,156; filed 30.09.92; publ. 30.05.95.
10. Хоккейная клюшка из одной полой исходной трубки: пат. 2401688 Рос. Федерация. №2006135849/05; заявл. 10.10.06; опубл. 20.10.10; Бюл. №29.
11. Усовершенствованная конструкция спортивной клюшки: пат. 2472559 Рос. Федерация. №2010108680/12; заявл. 21.08.08; опубл. 20.01.13; Бюл. №2.
12. Тюнина А.В. Композитные материалы: производство, применение, тенденции рынка // Полимерные материалы. 2018. №2. С. 27–29.
13. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. №3. С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
14. Paton W. Carbon fibre in sports equipment // Composites. 1970. Vol. 1. No. 4. P. 221–226.
15. Tang D. The application of carbon fiber materials in sports equipment // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 443. P. 613–666. URL: <https://www.scientific.net/AMM.443.613> (дата обращения: 20.06.2020).
16. Audi Carbon Ski: легкая конструкция для зимних видов спорта. URL: <https://www.drive.ru/blogs/audi/4efb339100f11713001e5d01.html> (дата обращения: 25.06.2020).
17. Способ изготовления каркаса теннисной ракетки: пат. SU1801525A1 №4862846/12; заявл. 27.06.90; опубл. 15.03.93; Бюл. №10.
18. Рама велосипеда: пат. 2452649 Рос. Федерация. №2011105881/11; заявл. 17.02.11; опубл. 10.06.11; Бюл. №16.
19. Спорт: новые рекорды и спортивные победы. URL: <https://umatex.com/applications/sport> (дата обращения: 25.06.2020).
20. Кияненко Е.А., Зенитова Л.А., Кузьмин М.Г. Инновационные технологии в производстве сотовых панелей // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. №19. С. 60–63.
21. Калашников А.А. Технологии вакуумного формования и прессования листовых термопластичных композитов с последующей механической обработкой от фирмы GEISS AG // Материалы конференции «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности» (Москва, 11 сентября 2015 г.). М.: ВИАМ, 2015. URL: <https://conf.viam.ru/conf/165/proceedings> (дата обращения: 25.06.2020).
22. Как устроен бобслей // Популярная механика. 2014. №2. URL: <https://www.popmech.ru/adrenalin/15339-gonki-na-bobakh> (дата обращения: 25.06.2020).
23. Центр углекомполитов McLaren // Композитный мир. 2018. №1. С. 11.
24. Композиты на первом месте // Композитный мир. 2019. №5. С. 58–59.
25. Мишкин С.И., Малаховский С.С. Быстроотверждаемые связующие и препреги: получение, свойства и области применения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №5 (77). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-32-40.
26. Власенко Ф.С., Раскутин А.Е., Донецкий К.И. Применение плетеных преформ для полимерных композиционных материалов в гражданских отраслях промышленности // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №1. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-5-5.
27. ISPO MUNICH 2020. URL: <https://www.ispo.com/en/munich> (дата обращения: 25.06.2020).
28. Способ изготовления клюшки из полимерных композиционных материалов: пат. 2635137 Рос. Федерация. №2016111517; заявл. 28.03.16; опубл. 03.10.17; Бюл. №31.
29. Российское производство хоккейных клюшек // Заряд: офиц. сайт. URL: <https://заряд.рф> (дата обращения: 25.06.2020).
30. Композитные материалы и структуры // Hexcel: офиц. сайт. URL: <https://www.hexcel.com/Products/Prepregs-and-Resins/HexPly-Prepregs> (дата обращения: 25.06.2020).

31. Застрогина О.Б., Швец Н.И., Постнов В.И., Серкова Е.А. Фенолформальдегидные связующие нового поколения для материалов интерьера // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 265–272.
32. Соколов И.И., Лукина А.И., Тундайкин К.О., Коваленко А.В. Оценка свойств и структуры SMC-материалов // Пластические массы. 2019. №1–2. С. 52–56.
33. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
34. Зарубин А., Чистяков Г. ЧМ-2018: особенности проведения государственной экспертизы футбольных стадионов // Вестник государственной экспертизы. 2018. №2. С. 18–34. URL: <https://www.gge.ru/upload/iblock/002/vestnik-02-2018.pdf> (дата обращения: 25.06.2020).
35. Арены Казани, Калининграда и Ростова-на-Дону: изменение архитектурных образов в ходе эволюции проектов. URL: <http://sportengineering.ru/article/futbolnye-stadiony-izmenenie-arhitekturnyh-obrazov-v-hode-evoljutsii-proektov> (дата обращения: 25.06.2020).

УДК 629.7.083

И.В. Яцук¹, Д.А. Добрынин¹, О.Н. Доронин¹, Т.В. Павлова¹

МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-90-96

Приведен обзор методов удаления покрытий, широко используемых в авиационной промышленности для подготовки поверхности отработанных деталей к последующему восстановлению и ремонту. Проведен анализ основных достоинств и недостатков методов удаления покрытий. Представлены результаты применения перспективного метода электролитно-плазменной обработки.

Впервые в отечественной и зарубежной авиационной промышленности во ФГУП «ВИАМ» разработана комплексная технология ремонта отработанных лопаток турбины газотурбинного двигателя, включающая удаление покрытий методом электролитно-плазменной обработки поверхности.

Ключевые слова: удаление покрытий, электролитно-плазменная обработка, конденсационно-диффузионное покрытие, ионно-плазменное покрытие, жаростойкое покрытие, ремонт лопаток турбины.

I.V. Iatsyuk¹, D.A. Dobrynin¹, O.N. Doronin¹, T.V. Pavlova¹

METHODS FOR REMOVING HEAT RESISTANT COATINGS (review)

Provides an overview of coating removal methods widely used in the aviation industry to prepare the surface of used parts for subsequent restoration and repair. The analysis of the main advantages and disadvantages methods of removing coatings is carried out. The results of the application of the promising method of electrolyte-plasma treatment are also presented.

For the first time in the domestic and foreign aviation industry, VIAM has developed a comprehensive technology for repairing spent turbine blades, including removing coatings by electrolytic-plasma surface treatment.

Keywords: removal of coatings, electrolytic plasma treatment, condensation-diffusion coating, ion-plasma coating, heat-resistant coating, turbine blade repair.

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

Надежность газотурбинных двигателей (ГТД) существенно зависит от надежности работы лопаток турбины, являющихся деталями, которые подвергаются действию экстремальных нагрузок – динамических, статических, циклических. Кроме того, лопатки турбины подвержены газоэрозионному износу, сопровождающемуся высокотемпературной газовой коррозией. Для защиты лопаток от экстремальных нагрузок, газовой коррозии и для увеличения срока эксплуатации на их поверхность наносят многофункциональные защитные покрытия [1, 2].

Как правило, отработанные лопатки подлежат утилизации. Однако на данный момент экономически целесообразным является развитие технологий ремонта отработанных лопаток турбины с обеспечением необходимого уровня характеристик поверхности деталей. Особенно важен выбор оптимального метода удаления с внешней поверхности и внутренних каналов лопаток отработанных покрытий и нагара, оставшегося после

длительной эксплуатации лопаток в условиях высокотемпературного воздействия циклических газозерозионных нагрузок. Выбранный метод удаления покрытий должен оказывать минимальное воздействие на материал-основу восстанавливаемой детали и не приводить к разрушению или изменению ее структуры.

В настоящее время в промышленности используют различные методы обработки поверхности, в том числе методы электрохимического, химического, механического удаления покрытий. Недостатками методов химического и электрохимического удаления покрытий являются высокая агрессивность используемых растворов, затраты на утилизацию отработанных растворов, а также загрязнение окружающей среды, а недостатком методов механического удаления покрытий – сложность подбора режима при обработке тонкостенных деталей. Существенный недостаток метода химического удаления покрытий – практическая невозможность достижения разных скоростей удаления покрытий на никелевой основе и жаропрочных сплавов на никелевой основе, что крайне важно при обработке сложнопрофильных лопаток ГТД, на которых покрытие расходуется неравномерно.

Наиболее перспективным методом удаления покрытий считается электролитно-плазменная обработка поверхности (ЭПОП). По сравнению с другими методами удаления покрытий метод ЭПОП обладает следующим преимуществом: за счет варьирования химического состава электролита можно регулировать селективность травления покрытия и основы, а также управлять скоростью удаления покрытия. Кроме того, данный метод является высокоэффективным процессом обработки деталей из токопроводящих материалов в нетоксичных средах, имеет высокие экологические и экономические показатели [3–5].

Во ФГУП «ВИАМ» впервые разработана комплексная технология ремонта и восстановления лопаток турбины ГТД, заключающаяся в удалении покрытий методом ЭПОП, восстановлении геометрической формы лопаток и последующем нанесении конденсационно-диффузионного ионно-плазменного защитного жаростойкого покрытия на никелевой основе с использованием вакуумно-плазменной технологии высоких энергий [1, 2, 6–8].

В данной статье представлен обзор методов удаления покрытий, используемых для восстановления и ремонта отработанных лопаток турбины ГТД, в том числе наиболее перспективного метода ЭПОП.

Методы удаления жаростойких покрытий

Метод механической обработки покрытий

Американские и европейские компании прочно удерживают лидерство среди разработчиков эффективных способов удаления жаростойких покрытий после наработки. В их числе – американская компания Huffman Corporation, которая практикует применение гидроабразивной обработки для удаления дефектных покрытий с поверхности деталей струей воды с давлением от 34 до 374,3 МПа [9]. Конкуренцию ей составляет швейцарская корпорация Alstom Technology Ltd, которая предлагает воспользоваться двухстадийным способом снятия жаростойких покрытий. Сначала дефектные слои покрытия подвергают химической обработке с применением фторсодержащих веществ – это может быть фторид аммония, плавиковая кислота или политетрафторэтиленовая смола. Вторая стадия обработки предполагает удаление продуктов химических реакций с использованием гидроабразивной технологии [10, 11]. Аналогичный метод, который отличается лишь последовательностью выполнения операций, рекомендован немецкой компанией Siemens Aktiengesellschaft. В соответствии с рекомендациями разработчика

в процессе гидроабразивной обработки необходимо удалить от 75 до 95% общей толщины покрытия, а после этого приступить к химическому удалению остатков покрытия. Эффективная очистка поверхности обеспечивается за счет использования концентрированного раствора соляной кислоты [12]. Немецкая корпорация Man Turbo AG рекомендует проводить обработку в три стадии, начиная с предварительного газового алитирования. При газовом алитировании внешний слой разрыхляется и лучше поддается последующему удалению с поверхности при помощи пескоструйной обработки. Затем оставшийся внутренний диффузионный слой снимают посредством абразивной и шлифовальной обработки [13]. Практически идентичные технологии предлагают американская корпорация General Electric [14] и ирландская компания Sermatech International Inc. [15].

При всей популярности методов механического снятия жаростойких покрытий, используемых при выполнении ремонтных операций с лопатками ГТД, они обладают следующими недостатками: повышенная трудоемкость выполнения процедур, существенные финансовые и временные затраты, изменение первоначальных физико-механических свойств материала-основы в результате образования наклепа.

В России технологии механического снятия защитных покрытий с поверхности деталей получили незначительное распространение по сравнению с методами электро-механической и химической обработки.

Методы химической и электрохимической обработки поверхности

Методы химического удаления защитных покрытий с поверхности деталей вызывают повышенный интерес у специалистов современного производства. В большинстве случаев применяют растворы на основе фосфорной, серной и азотной кислот. Так, инженеры компании General Electric рекомендуют использовать для очистки поверхности от дефектных жаростойких покрытий холодные концентрированные растворы соляной, азотной, фторсодержащих или фосфорной кислот, в которых процентное содержание кислоты достигает 80% [16].

Представители американской корпорации Dayton Process B.V. рекомендуют оригинальную технологию фторуглеродистой очистки. Данный метод предполагает, что в ходе обработки образуется фтористый водород, который выполняет функцию травящего агента [17]. В свою очередь специалисты американской корпорации United Technologies Corporation для снятия жаростойких покрытий рекомендуют растворы серной, фосфорной, соляной, плавиковой кислот с добавкой ингибиторов травления. Функцию последних успешно выполняют соединения трехвалентного железа (Fe^{3+}) [18].

Сотрудники Уфимского государственного авиационного технического университета представили собственное решение, которое позволяет эффективно снимать жаростойкие покрытия в растворах, приготовленных на основе азотной и соляной кислот, а также ингибиторов травления. Обработку проводили при комнатной температуре [19]. Российское акционерное общество «НПЦ газотурбостроения «Салют» представило собственную разработку. Для удаления покрытий применяли эффективные растворы на основе азотной и плавиковой кислот с добавками оксида хрома и порошка железа, выполняющих функцию ингибиторов травления [20]. Специалистами предприятия также разработан метод удаления остатков покрытия после химической обработки с применением расплава бифторида калия [21].

Методы химического удаления жаростойких покрытий получили широкое распространение не только в России, но и за ее пределами. Такие методы, к сожалению, не лишены недостатков, наиболее значимыми среди которых являются: незначительный

эксплуатационный потенциал растворов, приводящий к существенным финансовым издержкам предприятий; повышенная коррозионная активность и токсичность химической среды; взрыво- и пожароопасность ингредиентов растворов. Персонал вынужден использовать специализированные средства защиты. Кроме того, требуются организация работы очистных систем и регулярное отслеживание их функционирования. В ходе химического снятия защитного покрытия возможно наводороживание материала-основы, приводящее к снижению его длительной и циклической прочности.

Особенность метода электрохимической обработки деталей заключается в том, что защитное покрытие подвергается анодному растворению в электролите. Функцию электролита в большинстве случаев выполняют растворы на основе неорганических кислот. К детали подается напряжение на уровне 20 В.

По сравнению с методами химической и механической очистки поверхности от защитных покрытий технология электрохимического удаления считается наименее трудоемкой. Помимо этого, в результате обработки не изменяются физико-механические свойства материала-основы, а после обработки таким способом поверхность имеет более высокие коррозионную стойкость и механические свойства. Метод электрохимической обработки имеет и определенные недостатки, среди которых высокая энергоемкость процесса и необходимость дополнительной антикоррозионной защиты металлических поверхностей оборудования. Перед выполнением работ специалисты вынуждены принимать меры по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности, так как в результате химических реакций выделяются взрывоопасные и горючие вещества.

Метод электролитно-плазменной обработки поверхности

В настоящее время специалисты активно занимаются исследованиями, ориентированными на создание уникальной технологии удаления защитных покрытий электролитно-плазменным способом. Эта технология является усовершенствованным вариантом электрохимической обработки. В качестве электролита используют нетоксичные растворы, приготовленные на основе неорганических солей. Содержание основного компонента электролита – не более 10%. Обработку проводят под действием импульсного или постоянного напряжения (200–400 В), определенное значение которого выбирают в зависимости от марки материала. Если обрабатываемая деталь, погруженная в электролит, подвергается воздействию высокого напряжения, то на ее поверхности происходит формирование парогазового слоя, который выполняет функцию границы раздела между поверхностью самой детали и электролитом. Парогазовый слой имеет толщину ~50 мкм, поэтому воздействие высокого напряжения приводит к образованию импульсных микрозарядов на микровыступах поверхности. Под воздействием микрозарядов происходят оплавление и разрушение защитного покрытия [22]. Электролитно-плазменная обработка характеризуется различным уровнем стабильности, во многом определяющейся монолитностью и устойчивостью образованного парогазового слоя. Данные качества в свою очередь зависят от молекулярных свойств электролита, гидродинамических показателей электролита, тепловых факторов и прочих параметров.

Технология электролитно-плазменной обработки активно используется при подготовке поверхности к дальнейшему нанесению покрытия. В процессе обработки удастся вдвое снизить показатели шероховатости поверхности и придать материалу желаемый блеск. По сравнению с альтернативными способами электролитно-плазменная обработка имеет определенные достоинства, среди которых можно выделить повышенную производительность, а также отсутствие признаков изменения структурного слоя материала, подвергаемого обработке. Кроме того, после обработки можно повторно наносить покрытие без предварительного обезжиривания поверхности.

Сотрудники Уфимского государственного авиационного технического университета представили ряд собственных разработок – технологии электролитно-плазменной очистки поверхности деталей от дефектных покрытий в электролитах, приготовленных из солей аммония, при температуре до 90 °С. В процессе обработки поверхности на деталь подается напряжение до 340 В [23].

В работе [24] представлено описание технологии электролитно-плазменной обработки материалов в электролитах, приготовленных на основе неорганических солей. Разработчиками выполнена обработка поверхности стальных деталей с целью очистки от окислов и продуктов коррозии. На практике удалось выяснить, что в течение 4 мин подобной обработки происходит полная очистка поверхности деталей от имеющихся загрязнений.

Уфимское предприятие ООО «НПП «Уралспецтехнология» рекомендует контролировать эффективность очистки поверхности от жаростойких покрытий посредством электролитно-плазменной обработки деталей в электролитах, приготовленных на основе солей аммония, нагретых до температуры 75–85 °С. На деталь подается рабочее напряжение, не превышающее 300 В [25]. О полной очистке от покрытия можно судить по проявлению макроструктуры материала основы.

Во ФГУП «ВИАМ» предложены способы очистки поверхности деталей от жаростойких покрытий системы Me–Cr–Al–Y методом электролитно-плазменной обработки в электролитах на основе неорганических кислот с массовой долей по основному веществу до 12% и при рабочем напряжении до 380 В [26, 27]. Разработано также математическое моделирование процессов электролитно-плазменной очистки поверхности от жаростойких покрытий. Постановка эксперимента позволяет варьировать большое число исследуемых параметров и проводить оптимизацию технологических режимов удаления покрытий. Задачей математического моделирования процесса ЭПОП является определение влияния основных технологических параметров процесса (напряжения, концентрации компонентов и температуры электролита) на скорость удаления конденсационно-диффузионных покрытий.

Таким образом, метод электролитно-плазменной обработки может стать альтернативным традиционным методам обработки (трудоемкому методу механической обработки и токсичным, пожаро- и взрывоопасным методам химической и электрохимической обработки). Основными недостатками данного метода являются невозможность обработки внутренних полостей, отверстий и углублений деталей небольших размеров, высокая энергоемкость процесса и необходимость использования специализированного дорогостоящего оборудования при обработке крупногабаритных деталей.

Однако в настоящее время ни один из известных методов очистки поверхности от покрытий полностью не решает проблему обработки тонкостенных сложнопрофильных деталей с внутренними полостями.

Заключения

Представлен обзор наиболее распространенных методов удаления покрытий, широко применяемых в отечественной и зарубежной авиационной промышленности в технологиях восстановления и ремонта лопаток турбины ГТД после наработки. Проведен анализ основных достоинств и недостатков наиболее распространенных методов очистки поверхности от покрытий – механического, химического и электрохимического.

Основными недостатками традиционных методов удаления покрытий (механического, химического и электрохимического) являются высокая трудоемкость, большие затраты расходуемых материалов и высокие временные затраты, возможные повреждение геометрической формы обрабатываемого изделия и внедрение частичек абразивного

материала в основу (механические методы), необходимость проведения постоянного экологического контроля и обеспечения пожарной безопасности (химические и электрохимические методы) и др.

Широкое внедрение в производство методов электролитно-плазменной обработки поверхности позволит со временем заменить токсичные химические и электрохимические методы обработки, а также трудоемкие методы механической обработки. Процесс электролитно-плазменной обработки металлов и сплавов является экологически чистым и удовлетворяет санитарным нормам – для очистки отработанного электролита не требуются специальные очистные сооружения.

Во ФГУП «ВИАМ» впервые разработана и успешно опробована комплексная технология восстановления лопаток турбины из жаропрочных никелевых сплавов после наработки, включающая метод ЭПОП для удаления покрытий и подготовки поверхности под их повторное нанесение.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 60–70.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Защитные покрытия лопаток турбин перспективных ГТД // *Газотурбинные технологии*. 2001. №2 (12). С. 30–32.
3. Попова С.В., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Добрынин Д.А. Особенности электролитно-плазменного травления жаростойких покрытий с поверхности деталей из жаропрочных никелевых сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2016. №2 (38). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-4-4.
4. Попова С.В., Добрынин Д.А., Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Удаление жаростойких конденсационно-диффузионных покрытий с поверхности лопаток ГТД до и после наработки // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2017. №1 (49). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-1-4-4.
5. Добрынин Д.А., Павлова Т.В., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Алексеева М.С. Использование электролитно-плазменной обработки для ремонта лопаток ГТД // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №8 (80). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-18-26.
6. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // *Металлы*. 2007. №5. С. 23–34.
7. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
8. Мубояджян С.А., Каблов Е.Н., Будиновский С.А. Вакуумно-плазменная технология получения защитных покрытий из сложнолегированных сплавов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1995. №2. С. 15–18.
9. Method of removing a coating from a substrate: pat. US6905396B1; filed 20.11.03; publ. 14.07.05.
10. Process for treating the surface of a component, made from a Ni based superalloy, to be coated: pat. US6440238B1; filed 09.08.99; publ. 27.08.02.
11. Method for repairing a thermal barrier coating: pat. US6544346B1; filed 01.07.97; publ. 08.04.03.
12. Method of decoating a turbine blade: pat. US6660102B2; filed 27.12.00; publ. 17.10.02.
13. Process for applying a protective layer: pat. US7736704B2; filed 15.09.04; publ. 10.08.06.
14. Method for selectively removing coatings from metal substrates: pat. US8021491B2; filed 07.12.06; publ. 22.10.09.
15. Method for removal of surface layers of metallic coatings: pat. US6036995A; filed 31.01.97; publ. 14.03.00.
16. Method for removing aluminide coating from metal substrate and turbine engine part so treated: pat. US7270764B2; filed 09.01.03; publ. 03.11.05.

17. Method for cleaning metal parts: pat. US4324594A; filed 02.02.78; publ. 13.04.82.
18. Chemical stripping composition and method: pat. US8859479B2; filed 26.08.11; publ. 28.02.13.
19. Способ удаления жаростойкого покрытия с деталей из жаропрочных никелевых сплавов: пат. 2339738C1 Рос. Федерация; заявл. 27.03.07; опубл. 27.11.08.
20. Способ удаления покрытий с деталей из жаростойких сплавов: пат. 2200211C2 Рос. Федерация; заявл. 07.03.01; опубл. 10.03.03.
21. Способ ремонта лопаток турбины газотурбинного двигателя: пат. 2367554C2 Рос. Федерация; заявл. 08.11.07; опубл. 20.09.09.
22. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Бойко А.Г., Жадкевич М.Л., Калышканов М.К., Рузимов Ш.М. Электролитно-плазменная обработка и нанесение покрытий на металлы и сплавы // Успехи физики металлов. 2005. Т. 6. №4. С. 273–344.
23. Способ удаления покрытия с металлической подложки: пат. 2094546C1 Рос. Федерация; заявл. 03.04.95; опубл. 27.10.97.
24. Куликов И.С., Ваченко С.В., Каменев А.Я. Электролитно-плазменная обработка материалов. Минск: Белорусская наука, 2010. 232 с.
25. Способ контроля степени удаления покрытия с деталей из жаропрочных никелевых сплавов: пат. 2440878C2 Рос. Федерация; заявл. 21.04.09; опубл. 27.01.12.
26. Способ удаления жаростойкого металлического покрытия: пат. 2228396C1 Рос. Федерация; заявл. 19.09.02; опубл. 10.05.04.
27. Способ удаления алюминидного покрытия на основе никеля: пат. 2211261C2 Рос. Федерация; заявл. 12.11.01; опубл. 27.08.03.

УДК 669.018.44:669.245

И.А. Ходинев¹, С.А. Монин¹**АНИЗОТРОПИЯ ХАРАКТЕРИСТИК МАЛОЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-97-105

Исследована малоцикловая усталость (МЦУ) жаропрочных никелевых сплавов с монокристаллической структурой – ВЖМ7 и ВИН3. Испытания проводились в условиях контроля полной деформации в цикле, одноосное растяжение происходило по синусоидальному закону с частотой 0,5 Гц. Для обоих сплавов испытания проведены для трех кристаллографических ориентаций ([001], [011], [111]) при двух температурах: 500 и 850 °С. Построены линии средних значений логарифма долговечности, определены пределы МЦУ на базе 10^4 циклов. Проанализировано влияние температуры испытаний и кристаллографической ориентации на величину разброса результатов испытаний и на пределы МЦУ сплавов.

Ключевые слова: малоцикловая усталость (МЦУ), направленная кристаллизация, кристаллографическая ориентация (КГО), жаропрочный никелевый сплав, механические характеристики, сплавы ВЖМ7 и ВИН3, интерметаллидный сплав, монокристаллический сплав.

I.A. Hodinev¹, S.A. Monin¹**ANISOTROPY OF LOW CYCLE FATIGUE CHARACTERISTICS
OF SINGLE-CRYSTAL HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS**

The low cycle fatigue of heat-resistant nickel alloys with a single crystal structure VZHM7 and VIN3 was studied. The tests were carried out under conditions of monitoring the complete deformation in the cycle, loading of the type «tension-compression» occurred according to a sinusoidal law with a frequency of 0,5 Hz. For both alloys, tests were carried out for three crystallographic orientations ([001], [011], [111]) at two temperatures: 500 and 850 °C. Regression lines were constructed, the limits of limited endurance were found on the basis of 10^4 cycles. The influence of test temperature and crystallographic orientation on the endurance limit of alloys and RMS is analyzed.

Keywords: low cycle fatigue (LCF), directional crystallization, crystallographic orientation (CGO), high-temperature nickel alloy, mechanical characteristics, alloys VZhM7 and VIN3, intermetallic alloy, single-crystal alloy.

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

Введение

При производстве газотурбинных двигателей (ГТД) традиционно используются жаропрочные никелевые сплавы, показывающие высокие характеристики прочности в эксплуатационных условиях. Повышение температурной работоспособности монокристаллических лопаток турбин высокого давления в современных ГТД связано с разработкой и внедрением в производство жаропрочных никелевых сплавов [1].

Для жаропрочных никелевых сплавов предел малоциклового усталости (МЦУ) в условиях контроля деформации входит в число наиболее значимых механических характеристик [2–5]. Напряженно-деформированное состояние, возникающее при проведении таких испытаний в результате циклического нагружения, часто является близким к тому, что реализуется в процессе эксплуатации реальных изделий. Длительность испытаний на МЦУ составляет порядка 10^3 – 10^5 циклов нагружения. Результатом обработки экспериментальных данных таких испытаний является определение средних значений предела МЦУ и величины разброса экспериментальных значений. В работах отечественных и зарубежных исследователей [6–11] приводятся результаты испытаний на МЦУ жаропрочных никелевых сплавов.

Кристаллографическая ориентация (КГО) существенно влияет на изменение механических свойств (в том числе характеристик циклической прочности) жаропрочных никелевых сплавов, полученных методом направленной кристаллизации, в связи с этим исследование сопротивления усталостному разрушению образцов с разной КГО представляет научный интерес.

В данной статье проведено исследование МЦУ монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов ВЖМ7 и ВИН3 при «жестком» цикле нагружения. Контролируемым параметром являлась величина деформации рабочей части образца. В работе определены механические характеристики для трех различных кристаллографических ориентаций сплавов ВЖМ7 и ВИН3: [001], [011], [111]. Испытания проведены при двух эксплуатационных температурах: 500 и 850 °С. Цель работы – исследование влияния температурного и ориентационного факторов на характеристики МЦУ монокристаллических жаропрочных сплавов ВЖМ7 и ВИН3.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [4, 12].

Материалы и методы

Монокристаллический интерметаллидный жаропрочный сплав на основе никеля ВИН3 относится к сплавам, характеризующимся высокой термической стабильностью структурно-фазового состояния, высокими рабочими температурами, возможностью эксплуатации в агрессивных окислительных средах, при этом обладающий низкой плотностью и невысокой стоимостью относительно современных никелевых жаропрочных сплавов с содержанием большого количества тугоплавких элементов. Сплав ВИН3 имеет систему легирования Ni–Al–Cr–Mo–Ta, являющуюся более экономичной, чем у современных жаропрочных сплавов, легированных рением и рутением. Поиск состава интерметаллидного сплава ВИН3 производился с помощью метода компьютерного конструирования, который является быстроразвивающимся методом подбора состава сплавов с заданными характеристиками [13]. При определении состава сплава необходимым условием было достижение определенного уровня статической прочности: предел прочности при температуре 1200 °С должен быть не менее 200–250 МПа, предел длительной прочности при температуре 1200 °С на базе 100 ч – не менее 60–70 МПа (для кристаллографической ориентации [001]). Расчетным путем установлено, что для достижения этих значений суммарная концентрация компонентов Al, Cr, Mo, W и Ta в γ' -фазе должна быть близка к 24%, а предельная суммарная растворимость в γ' -фазе W, Mo и Ta – близка к 6%.

Полученный в результате компьютерного эксперимента сплав удовлетворял заданным требованиям. В отличие от предыдущих паспортизированных сплавов типа ВКНА, из системы легирования сплава ВИН3 исключен титан и снижено содержание

молибдена и хрома, что повысило начальную температуру плавления. Кроме того, для повышения прочности и фазовой стабильности добавили тантал. Монокристаллические заготовки сплава ВИНЗ имеют дендритно-ячеистую структуру, состоящую из никелевого твердого раствора в качестве матричной γ -фазы и интерметаллидного соединения Ni_3Al в качестве γ' -фазы [14, 15]. Соединение Ni_3Al , являющееся основой интерметаллидных сплавов, имеет плотность $7,25 \text{ г/см}^3$ и упорядоченную структуру, что позволяет повысить весовую эффективность [16].

На рис. 1 представлена микроструктура сплава ВИНЗ с КГО [001] – продемонстрирована дендритно-ячеистая структура и образование эвтектической γ' -фазы вокруг ветвей дендритов второго порядка (а, б), образование дисперсной γ' -фазы вблизи выделений эвтектической γ' -фазы (в, г), микропоры вблизи выделений эвтектической γ' -фазы (д, е), дисперсные выделения γ' -фазы в междендритных участках (ж) и осях дендритов первого порядка (з).

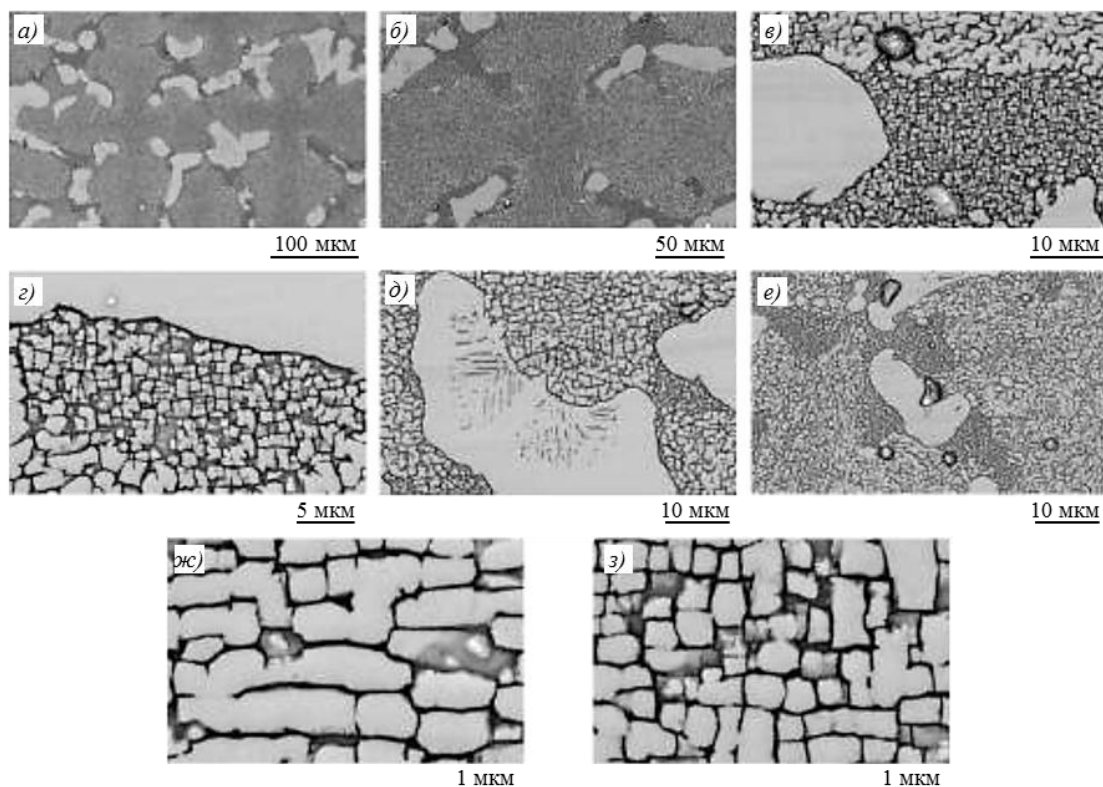


Рис. 1. Микроструктура сплава ВИНЗ с КГО [001]

Жаропрочный никелевый сплав низкой плотности ВЖМ7 с монокристаллической структурой с повышенными характеристиками прочности и жаропрочности тоже разрабатывался с использованием метода компьютерного моделирования. Для нахождения оптимальной системы легирования использовали следующее условие: суммарное содержание тугоплавких тяжелых металлов (Re, Mo, Ta, W) сведено к минимуму, а содержание легких γ' -образующих металлов (Al, Ti) повышено. Кроме того, из системы легирования исключили Nb, Hf и V. В качестве основных физико-химических характеристик, которые определяли выбор наиболее приоритетных составов разрабатываемого жаропрочного сплава, приняты температура полного растворения γ' -фазы в матричном γ -растворе (солвус γ'), γ/γ' -мисфит (размерное несоответствие периодов кристаллических решеток γ - и γ' -фаз), а также температура плавления неравновесной эвтектики (перитектики) $\gamma+\gamma'$.

Для выплавки жаропрочного сплава ВЖМ7 использовали вакуумную индукционную печь ВИАМ-2002. Выплавку производили по технологии, применяемой для выплавки ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов.

Полученный жаропрочный никелевый сплав ВЖМ7 имел плотность $d=8,371 \text{ г/см}^3$ и, согласно проведенному химическому и газовому анализу, содержал легирующие элементы, % (по массе): 6,2Al, 2,6Re, 4Mo, 3,8Ta, а также Cr, W, Co, Ti, La; примеси, % (по массе): 0,05C, 0,0006S, 0,0009O, 0,0005N. Определили температуры фазовых превращений: полного растворения γ' -фазы – $T_{\text{п.р.}}=1290 \text{ }^\circ\text{C}$, плавления неравновесной эвтектики $\gamma+\gamma'$ – $T_{\text{эвт.}}=1312 \text{ }^\circ\text{C}$, солидус $T_S=1323 \text{ }^\circ\text{C}$ и ликвидус $T_L=1387 \text{ }^\circ\text{C}$. Выбранный состав монокристаллического жаропрочного сплава низкой плотности можно назвать оптимальным, о чем свидетельствует хорошая сходимость характеристик, полученных расчетным методом, с экспериментальными результатами [14, 17].

На рис. 2 представлена микроструктура сплава ВЖМ7 с КГО [001] после горячего изостатического прессования и термообработки: а – размеры, форма, распределение γ' -фазы в матричном γ -растворе; б – выделение наночастиц γ' -фазы в прослойках γ -твердого раствора; в – частицы γ' -фазы в γ -твердом растворе.

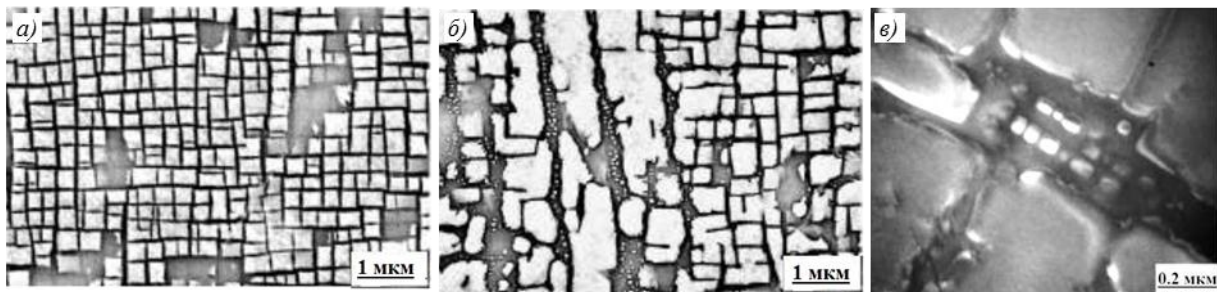


Рис. 2. Микроструктура сплава ВЖМ7 с КГО [001]

На образцах, у которых отсутствуют визуально наблюдаемые большеугловые границы зерен, проводили контроль КГО. Для определения КГО использовали образцы в виде конусов, вырезанные из заготовки сплава с монокристаллической структурой. Плоскость поперечного среза выбирали такой, что определенный угол к продольной оси заготовки образца соответствовал выбранной ориентации. Для определения КГО образцов использовали метод рентгеноструктурного анализа поперечной поверхности конуса, протравленной для выявления дендритной структуры. Рентгено съемку проводили с использованием дифрактометра и определяли угловое отклонение заданного аксиального кристаллографического угла к продольной оси конуса. Результаты рентгено съемки регистрировали в виде дифрактограмм отражений от плоскостей [15, 17].

Всего для испытаний на МЦУ сплавов ВИН3 и ВЖМ7 было изготовлено 232 гладких цилиндрических образца (119 образцов из сплава ВИН3, остальные – из сплава ВЖМ7), имеющих длину рабочей части 15 мм и диаметр рабочей части 5 мм (рис. 3).

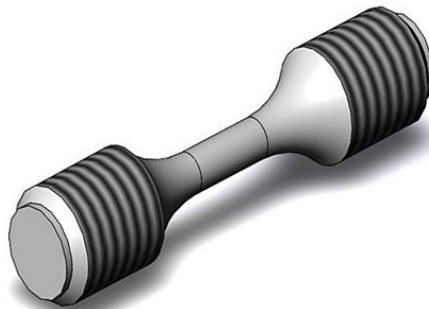


Рис. 3. Образец для испытаний на малоцикловую усталость

При проведении испытаний на МЦУ при «жестком» цикле нагружения происходит контроль деформации рабочей части образца. Используется схема одноосного растяжения с заданием характеристик нагружения: закон изменения значений деформации, частота, амплитудные значения деформации, коэффициент асимметрии цикла (отношение минимальной деформации в цикле к максимальной).

Для проведения испытаний использовали сервогидравлическое универсальное испытательное оборудование серии LFV-100 фирмы Walter+Bai. Гидравлическое поджатие образцов происходило с применением захватов, изготовленных из жаропрочного никелевого сплава.

Для осуществления контроля полной деформации в цикле использовали высокотемпературный экстензометр с керамическими стержнями. Стержни перед началом испытаний крепятся непосредственно на образец, что позволяет регистрировать изменение длины рабочей части образца на протяжении всего испытания.

Нагрев до эксплуатационной температуры и ее поддержание осуществляли при помощи муфельных печей STE с трехзонным контролем нагрева рабочей камеры. Наличие нескольких зон нагрева положительно влияет на плавность распределения температурного поля. Трехзонная печь имеет определенную конструкцию, позволяющую подводить щупы экстензометра к рабочей части образца при температурных испытаниях [18].

Более подробно ознакомиться с информацией об устройстве оборудования для испытаний на МЦУ можно в посвященных этому оборудованию работах [18, 19].

Для каждой КГО обоих исследуемых сплавов проведено по две серии испытаний – при эксплуатационных температурах 500 и 850 °С. Серия включала испытания партии из 17–21 образца, которые проводились при контроле полной (сумма упругой и пластической) деформации ε в условиях одноосного растяжения с коэффициентом асимметрии $R=0$ и частотой нагружения $f=0,5$ Гц. Нагрузка в цикле изменялась по синусоидальному закону. В качестве задаваемого параметра выбрана амплитуда деформации ε_a , а в качестве критериев завершения испытания – падение напряжения и разрушение образца. Испытания проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 25.502–79.

Результаты и обсуждение

После испытаний проведена обработка их результатов. Зависимость числа циклов до завершения испытания от заданной деформации имеет вид

$$N=a \cdot \varepsilon^b, \quad (1)$$

где N – число циклов до разрушения; ε – заданный уровень деформаций; a и b – коэффициенты.

После логарифмирования обеих частей уравнение принимает вид линейной функции:

$$\lg N = \lg a + b \cdot \lg \varepsilon. \quad (2)$$

В результате регрессионного анализа для каждой серии испытаний построена линия средних значений величины $\lg N$, соответствующая пятидесятипроцентной вероятности разрушения (или потери несущей способности) образца. Определены коэффициенты a и b уравнения (2) линии регрессии, среднее квадратическое отклонение (СКО) логарифмов долговечности от линии регрессии и предел МЦУ на базе 10^4 циклов для каждой серии испытаний. Среднее квадратическое отклонение вычисляли как квадратный корень из условной дисперсии [20]. Результаты испытаний приведены в таблице и представлены на рис. 4. Незакрашенными фигурами на рисунках обозначены образцы, прошедшие базу испытаний и снятые с испытаний до разрушения. Эти образцы не учитывались при

построении линии регрессии, т. е. выборки были цензурированы на графиках справа. Предполагалось, что случайная величина $\lg N$ распределена по нормальному закону.

Характеристики малоциклового усталости (МЦУ) образцов жаропрочных никелевых сплавов с различной кристаллографической ориентацией (КГО)

Сплав	КГО	Температура испытания, °C	Количество образцов для испытаний	Коэффициенты линии регрессии		Предел МЦУ: ε_a , % (на базе $N=10^4$ цикл)	СКО*
				a	b		
ВЖМ7	[001]	850	21	2,72	-5,09	0,56	0,330
	[011]		17	1,45	-5,42	0,34	0,280
	[111]		20	2,38	-3,29	0,32	0,372
	[001]	500	18	1,85	-10,16	0,61	0,545
	[011]		19	-1,18	-12,32	0,38	0,447
	[111]		18	-0,05	-7,84	0,30	0,681
ВИНЗ	[001]	850	20	2,28	-4,42	0,41	0,298
	[011]		20	0,15	-5,88	0,22	0,294
	[111]		20	0,3	-4,41	0,15	0,235
	[001]	500	21	1,67	-8,34	0,53	0,310
	[011]		19	-1,01	-10,82	0,34	0,367
	[111]		19	-0,06	-6,59	0,24	0,378

* Среднее квадратическое отклонение.

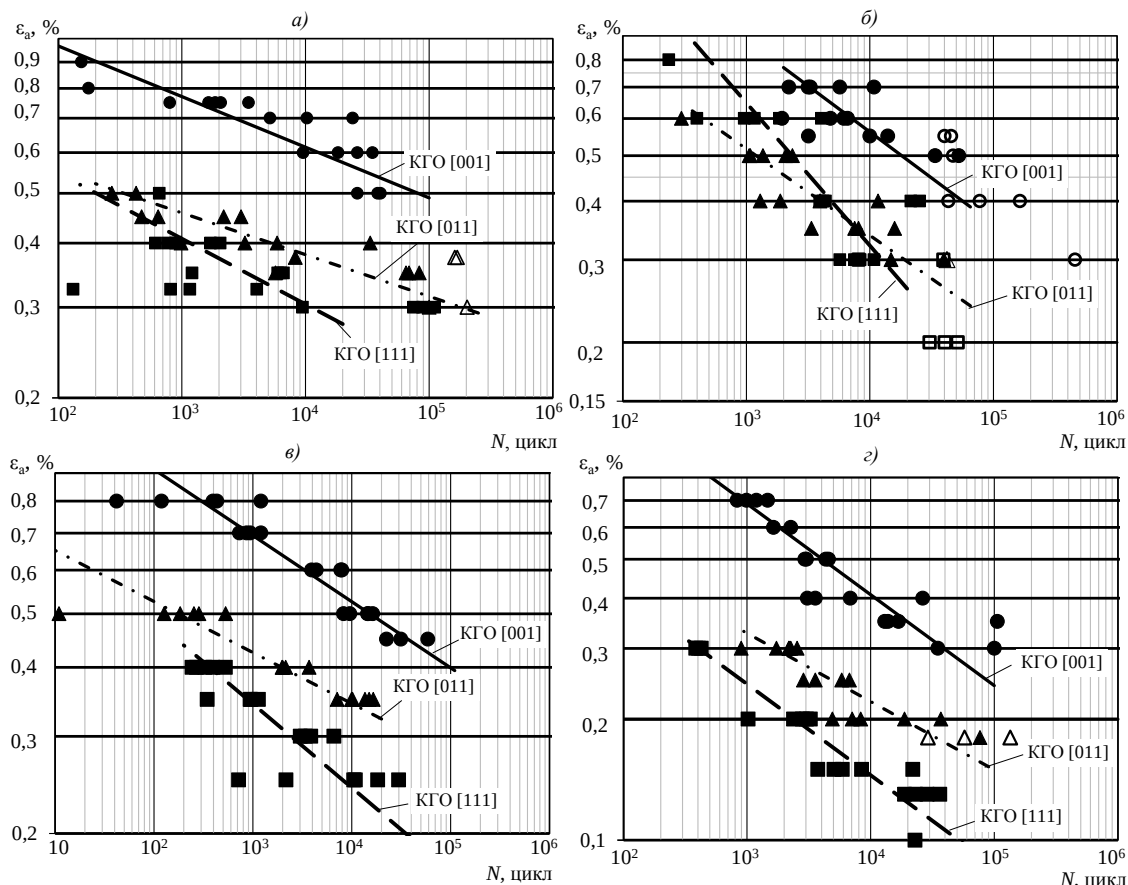


Рис. 4. Кривые усталости для сплавов ВЖМ7 (а, б) и ВИНЗ (в, з) с различной кристаллографической ориентацией (КГО) при температуре испытания 500 (а, в) и 850 °C (б, з)

При анализе влияния температуры испытания на характеристики МЦУ обнаружено, что повышение температуры испытаний с 500 до 850 °C для сплава ВЖМ7 привело к снижению пределов МЦУ на 8% – для КГО [001] и на 12% – для КГО [011],

к повышению предела МЦУ на 7% – для КГО [111]. Для сплава ВИНЗ повышение температуры испытаний с 500 до 850 °С привело к снижению пределов МЦУ на 23% – для КГО [001], на 35% – для КГО [011] и на 37% – для КГО [111]. Анализ СКО показал, что для обоих сплавов температурный уровень 500 °С характеризуется большим разбросом значений относительно среднего, чем температурный уровень 850 °С, и это утверждение справедливо для каждой пары серий испытаний одной и той же КГО одного и того же сплава. Среднее квадратическое отклонение десятичного логарифма количества циклов при температуре 850 °С для сплава ВЖМ7 в среднем меньше на 40%, чем при температуре 500 °С, а для сплава ВИНЗ – при 850 °С СКО в среднем меньше на 20%, чем при 500 °С.

Анализируя зависимость предела МЦУ жаропрочных сплавов от КГО, следует отметить, что наибольшей устойчивостью к малоциклового деформированию обладают сплавы с КГО [001]. Пределы МЦУ сплава ВЖМ7 с КГО [001] значительно превышает пределы МЦУ этого сплава с другими ориентациями – в 1,6–2 раза при температуре 500 °С и в 1,7–1,8 раза при температуре 850 °С. Пределы МЦУ сплава ВИНЗ с КГО [001] значительно превышают пределы МЦУ этого сплава с другими ориентациями: в 1,6–2,2 раза при температуре 500 °С и в 1,9–2,7 раза при температуре 850 °С. Для сплавов ВЖМ7 и ВИНЗ при обоих температурных уровнях наименьшие значения предела МЦУ демонстрируют образцы от равноосной КГО. У сплава ВЖМ7 с КГО [111] предел МЦУ меньше на 3–25%, чем у этого сплава с КГО [011]. У сплава ВИНЗ с КГО [111] предел МЦУ меньше на 42–47%, чем у этого сплава с КГО [011]. Анализ значений СКО показывает, что в данной работе невозможно проследить какую-либо зависимость (связь) между кристаллографической ориентацией сплава и величиной разброса результатов испытаний. Визуализация сопоставления пределов МЦУ для исследуемых сплавов, кристаллографических ориентаций и температур испытаний представлена на рис. 5.

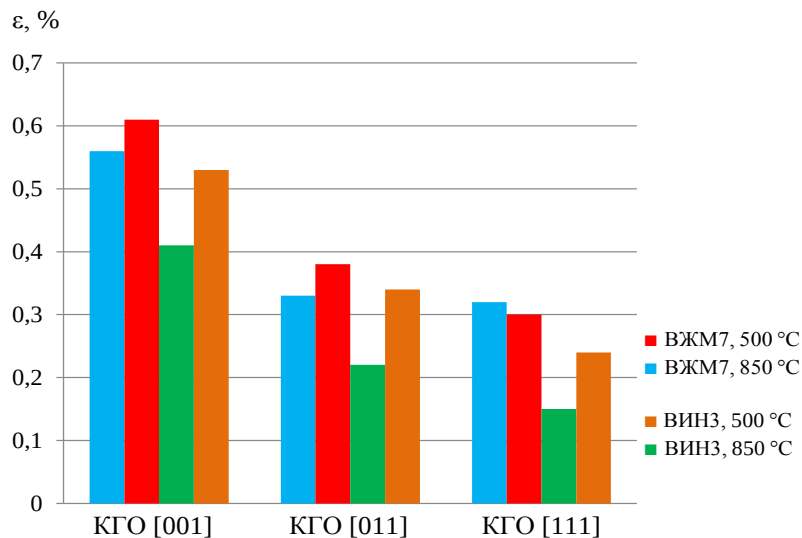


Рис. 5. Сопоставление пределов малоциклового усталости жаропрочных сплавов ВЖМ7 и ВИНЗ с разной кристаллографической ориентацией при температурах испытания 500 и 850 °С

Следует также отметить, что линии средних значений для сплавов ВЖМ7 и ВИНЗ с КГО [011] при обоих исследуемых температурных уровнях имеют наименьший угол наклона к оси циклов. Это означает, что при исследовании больших баз, чем $N=10^4$ циклов, для рассматриваемых выборок значение предела МЦУ для исследуемых в данной работе сплавов с КГО [011] будет приближаться к значению предела МЦУ этих же сплавов с КГО [001].

Заключения

Для сплавов ВЖМ7 и ВИН3 при обоих исследуемых температурных уровнях (500 и 850 °С) наибольшим пределом МЦУ характеризуется КГО [001], а наименьшим – КГО [111]. Для сплава ВЖМ7 с КГО [001] предел МЦУ на базе 10^4 циклов при температуре испытания 500 °С – $\varepsilon_a=0,61\%$, при температуре испытания 850 °С – $\varepsilon_a=0,56\%$. Для сплава ВЖМ3 с КГО [001] предел ограниченной выносливости при температуре испытания 500 °С – $\varepsilon_a=0,53\%$; при температуре испытания 850 °С – $\varepsilon_a=0,41\%$.

Характеристики МЦУ для сплава ВИН3 менее устойчивы к изменению температуры испытания, чем характеристики МЦУ для сплава ВЖМ7. Повышение температуры испытания с 500 до 850 °С вызывает снижение предела МЦУ сплава ВИН3 на базе 10^4 циклов на 23; 35 и 37% для КГО [001], [011] и [111] соответственно. Повышение температуры испытания для сплава ВЖМ7 с 500 до 850 °С вызывает снижение предела МЦУ на базе 10^4 циклов на 8% – для КГО [001], на 12% – для КГО [011], повышение предела МЦУ на 7% – для КГО [111].

Для сплавов ВИН3 и ВЖМ7 с КГО [001], [011], [111] температурный уровень испытаний 500 °С характеризуется значительно (в 1,3–1,7 раза) большим значением величины СКО для полученных экспериментальных данных логарифма долговечности $\lg N$, чем при уровне температуры 850 °С.

Библиографический список

1. Оспенникова О.Г. Тенденции создания жаропрочных никелевых сплавов низкой плотности с поликристаллической и монокристаллической структурой (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №1 (40). С. 3–19. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-3-19.
2. Иноземцев А.А., Ратчиев А.М., Нихамкин М.Ш. и др. Малоцикловая усталость и циклическая трещиностойкость никелевого сплава при нагружении, характерном для дисков турбин // *Тяжелое машиностроение*. 2011. №4. С. 30–33.
3. Горбовец М.А., Базылева О.А., Беляев М.С., Ходинев И.А. Малоцикловая усталость монокристаллического интерметаллидного сплава типа ВКНА в условиях «жесткого» нагружения // *Металлург*. 2014. №8. С. 111–114.
4. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
5. Reed R.C. The superalloys: Fundamentals and applications. Cambridge University Press, 2006. 372 p.
6. Беляев М.С., Горбовец М.А., Шведов В.А. Влияние условий испытаний на малоцикловую усталость и параметры циклического деформирования жаропрочного сплава ВЖ175 // *Новости материаловедения*. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №5–6 (28). С. 74–82. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 01.07.2020).
7. Беляев М.С., Терентьев В.Ф., Горбовец М.А., Бакрадзе М.М., Антонова О.С. Малоцикловая усталость жаропрочного никелевого сплава ВЖ175 в условиях жесткого нагружения // *Деформация и разрушение материалов*. 2015. №9. С. 17–24.
8. Голубовский Е.Р., Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Черкасова С.А., Волков М.Е. Малоцикловая усталость монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов при повышенных температурах // *Деформация и разрушение материалов*. 2009. №8. С. 41–48.
9. Wright J.K., Carroll L.J., Simpson J.A. et al. Low cycle fatigue of alloy 617 at 850 °C and 950 °C // *Journal of Engineering Materials and Technology*. 2013. Vol. 135. No. 7. P. 031005 (1–8).
10. Zhong Z., Gu Y., Yuan Y. et al. On the low cycle fatigue behaviour of a Ni-based superalloy containing high Co and Ti contents // *Materials Science and Engineering*. 2012. Vol. A552. P. 434–443.
11. Gao G., Duan S., Zhang W. A study of high temperature low cycle fatigue life prediction for two superalloys // *Journal of Engineering Research*. 2015. Vol. 3. No. 1. P. 114–126.

12. 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.
13. Димитриенко Ю.И., Луценко А.Н., Губарева Е.А., Орешко Е.И., Сборщиков С.В., Базылева О.А., Туренко Е.Ю. Интегрированная информационная система для хранения данных по свойствам жаропрочных никелевых сплавов и расчета их механических характеристик // Авиационные материалы и технологии. 2017. №1 (46). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-86-94.
14. 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.
15. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. Новый монокристаллический интерметаллидный жаропрочный сплав на основе γ' -фазы для лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 34–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40.
16. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
17. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 14–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25.
18. Горбовец М.А., Ходинев И.А., Рыжков П.В. Оборудование для проведения испытаний на малоцикловую усталость при «жестком» цикле нагружения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №9 (69). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-51-60.
19. Вильдеман В.Э., Бабушкин А.В., Третьяков М.П. и др. Механика материалов. Методы и средства экспериментальных исследований. М.: Изд-во Пермского национального исследовательского политехнического университета, 2011. 164 с.
20. Степнов М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: справочник. М.: Машиностроение, 1985. 232 с.

УДК 551:502

В.О. Старцев¹, А.В. Славин¹, Е.В. Николаев¹**ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АГРЕССИВНЫХ ИОНОВ
В АТМОСФЕРЕ И МОРСКОЙ ВОДЕ ГЕЛЕНДЖИКСКОЙ БУХТЫ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-106-115

Методом капиллярного электрофореза измерено содержание агрессивных ионов в семи географических точках Геленджикской бухты в воздушной атмосфере и морской воде в период с 1 сентября 2019 г. по 31 января 2020 г. Результаты измерений содержания ионов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- сопоставлены с метеорологическими показателями в момент измерений. Показано, что суммарная концентрация катионов и анионов в морской воде соответствует ее солёности, измеренной стандартным методом. Выявлена высокая корреляция между химическим составом проб в воздухе и морской воде.

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, коррозионная агрессивность, концентрация, катионы, анионы, солёность, метеорологические показатели, моделирование, достоверность.

V.O. Startsev¹, A.V. Slavin¹, E.V. Nikolaev¹**STUDY OF THE CONTENT OF AGGRESSIVE IONS
IN THE ATMOSPHERE AND SEA WATER OF THE GELENDZHİK BAY**

The method of capillary electrophoresis was used to measure the content of aggressive ions in 7 geographical points of the Gelendzhik bay in the air atmosphere and sea water during the period from September 1, 2019 to January 31, 2020. The results of measurements of the contents of K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- are compared with meteorological indicators at the time of measurement. It is shown that the total concentration of cations and anions in sea water corresponds to its salinity measured by the standard method. A high correlation between the chemical composition of samples in air and sea water was revealed.

Keywords: capillary electrophoresis, corrosiveness, concentration, cations, anions, salinity, meteorological indicators, modeling, validity.

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

Современный уровень развития экспериментальной техники открывает новые возможности для исследований коррозионной стойкости металлов и сплавов в условиях приморской атмосферы. В обзорах [1–4] показано, что механизмы и кинетика коррозионных процессов и коррозионного разрушения материалов определяются агрессивностью атмосферы, которая по межгосударственному стандарту ГОСТ ISO 9223–2017 [5] имеет шесть категорий: C1–C5 и CX. Основным критерием для оценки коррозионной агрессивности атмосферы является скорость коррозии типовых материалов: стали, меди, алюминия и цинка при экспозиции в течение одного года [4]. Если экспозиция материалов невозможна, то для расчета коррозионных потерь за первый год $r_{\text{корр}}$ в стандарте [5] используется функция «доза–ответ», в которой учтены основные среднегодовые

параметры коррозионной агрессивности атмосферы (скорость выпадения агрессивных примесей, температура и относительная влажность воздуха):

$$r_{\text{корр}} = \beta_1 P_d^{\beta_2} e^{(\beta_3 RH + f_{st})} + \beta_4 S_d^{\beta_5} e^{(\beta_6 RH + \beta_7 T)}; \quad (1)$$

$$f_{st} = \begin{cases} \beta_8 (T - 10), & T \leq 10 \\ -\beta_9 (T - 10), & T > 10, \end{cases}$$

где $P_d^{\beta_2}$ – скорость выпадения SO_2 ; RH – относительная влажность воздуха; $S_d^{\beta_5}$ – скорость выпадения хлоридов; T – температура воздуха; β_1 – β_9 – коэффициенты аппроксимации.

В работах [6, 7] для прогнозирования коррозионных потерь K использована модифицированная функция «доза–отклик» в виде

$$K = at^b [\text{Cl}]^c \left(\frac{W}{D} \right)^d, \quad (2)$$

где a, b, c, d – коэффициенты аппроксимации; t – продолжительность экспозиции; Cl – скорость выпадения хлоридов; W – количество осадков, мм; D – количество дней с осадками.

На основе многолетних экспериментальных данных в работе [8] предложен индекс коррозионной агрессивности атмосферы N :

$$N = \frac{\text{TOW}}{T_{\text{cp}} S_{\text{ч}}} + \sqrt{2\text{SO}_2 + 2\text{Cl}^- + \text{NO}_2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{10} \ln \left(\frac{W}{D} \right) \right)^{\frac{|7-\text{pH}|}{23}}, \quad (3)$$

где TOW – время экспозиции с относительной влажностью $>80\%$; T_{cp} – средняя температура воздуха; $S_{\text{ч}}$ – продолжительность солнечного сияния; SO_2 , Cl^- – скорости выпадения SO_2 и хлоридов соответственно; NO_2 – концентрация диоксида азота; W – количество осадков; D – количество дней с осадками; pH – кислотность осадков.

Как видно из соотношений (1)–(3) определяющими факторами коррозии в приморских регионах являются скорости выпадения коррозионно-агрессивных примесей, таких как Cl^- и SO_2 . Следовательно, агрессивность приморской атмосферы зависит от содержания хлоридов и сульфатов как главных причин коррозионной активности металлов и сплавов.

Поэтому при исследованиях коррозии сплавов в приморских регионах обязательной и важной задачей является измерение концентрации хлоридов и сульфатов в атмосфере. Следуя рекомендациям ГОСТ 9.039–74 [9], многие авторы используют методы «сухого полотна» и «влажной свечи» для отбора проб и определения содержания хлоридов в атмосфере. Однако скорость выпадения хлоридов, измеряемая методом «сухого полотна», существенно меньше скорости, измеряемой по методу «влажной свечи», что соответствует научно-техническим литературным данным [1, 10] и является причиной большого разброса значений при сопоставлении результатов. Отсутствуют также надежные экспериментальные данные для обоснования соответствия количества выпадающих на поверхности хлоридов их содержанию в воздушной атмосфере. Поэтому для характеристики содержания агрессивных ионов в атмосфере предпочтительны пробы, полученные аспирационным методом – прокачиванием заданного объема воздуха через фильтры, с последующим химическим анализом их состава. Эти сведения существенно расширяют возможность моделирования климатической стойкости материалов в натурных условиях [11, 12].

Цель данной работы – исследование содержания агрессивных ионов в атмосфере Геленджикской бухты с использованием метода капиллярного электрофореза.

Материалы и методы

Для измерения содержания коррозионно-активных агентов в приморской атмосфере и морской воде использован метод капиллярного электрофореза (КЭФ) на основе серийного анализатора «Капель 105М» фирмы «Люмекс» [13], разработанный во ФГУП «ВИАМ» [14]. Выбраны шесть географических точек Геленджикской бухты и одна точка на открытом берегу Черного моря на расстоянии 10 км (с. Дивноморское) от бухты (рис. 1). Координаты точек мониторинга приведены в табл. 1. Для отбора проб использован аспирационный метод [9], согласно которому через поглотитель Рихтера с объемом 5 мл дистиллированной воды прокачивается 2 м^3 воздуха. Одновременно с пробами воздуха в точках 1–7 брали пробы морской воды.



Рис. 1. Географические точки мониторинга содержания коррозионно-активных агентов в приморской атмосфере и морской воде в Геленджикской бухте и с. Дивноморское

Таблица 1

Описание и координаты географических точек мониторинга содержания коррозионно-активных агентов в приморской атмосфере и морской воде

Номер точки	Местонахождение точек мониторинга	Широта <i>N</i>	Долгота <i>E</i>
1	База отдыха «Взлет»	44,563392	38,009370
2	Геленджикский центр климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова (ГЦКИ ВИАМ)	44,569217	38,028626
3	ТАНТК им. Г.М. Бериева	44,579382	38,023265
4	База отдыха «Черноморская»	44,585081	38,034156
5	Центральный городской причал №2	44,561192	38,075951
6	Причал «93»	44,555441	38,066461
7	Причал в с. Дивноморское	44,492451	38,132545

Общее устройство систем КЭФ, применяемые капилляры, подготовка проб, детекторы, процедуры измерений, количественная обработка результатов анализа, оценка чувствительности метода подробно рассмотрены в работе [13] и конкретизированы в СТО 1-595-591-520–2017 [14].

Метод КЭФ основан на разделении компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля [13]. Микрообъем анализируемого раствора вводят в капилляр, предварительно заполненный электролитом. После подачи к концам капилляра высокого напряжения, компоненты смеси начинают двигаться по капилляру с разной скоростью, зависящей от их заряда и массы, и достигают зоны детектирования в разное время.

Результатом детектирования является последовательность пиков (электрофореграмма), при этом количественной характеристикой – высота/площадь пика, пропорциональная концентрации вещества. Точность измерений достигается построением серии градуировочных зависимостей. В системе «Капель-105» применена жидкостная система

охлаждения капилляра, автоматы подачи пробы, возможность работы в программируемом автоматическом режиме. В дополнение к этому в приборе установлена в качестве источника света дейтериевая лампа и монохроматор с дифракционной решеткой, благодаря чему прибор может работать в широком диапазоне длин волн – от 190 до 380 нм [13].

С помощью метода КЭФ измерены уровни содержания ионов, определена достоверность выполненных измерений и исследована взаимосвязь между содержанием активных ионов в воздухе и морской воде в период с 1 сентября 2019 г. по 31 января 2020 г. Забор проб воды и воздуха в точках 1, 3–7 производили еженедельно, накоплено по 17 наборов данных в каждой точке. В базовой точке 2 измерения выполняли 5 раз в неделю, получено по 68 значений каждого показателя. Определенные методом КЭФ концентрации анионов в воздухе y_a (SO_4^{2-} , Cl^- , F^-), катионов и анионов в морской воде y_w (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^-) сопоставляли с метеорологическими показателями (температурой и относительной влажностью воздуха, количеством осадков, скоростью и направлением ветра, суммарной солнечной радиацией, температурой и соленостью морской воды), измеренными в ГЦКИ ВИАМ с помощью автоматизированного метеорологического комплекса СКМП-2 [15].

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показан пример электрофореграммы от 18 декабря 2019 г. для определения концентрации анионов Cl^- и SO_4^{2-} в воздухе в точке 2. Анализировали пробу дистиллированной воды с растворенными анионами после прокачивания 4 л воздуха через поглотитель Рихтера объемом 5 мл. Концентрации хлоридов, сульфатов и фторидов пропорциональны площадям пиков в координатах «поглощающая способность–продолжительность анализа» и определяются по градуировочным соотношениям [13].

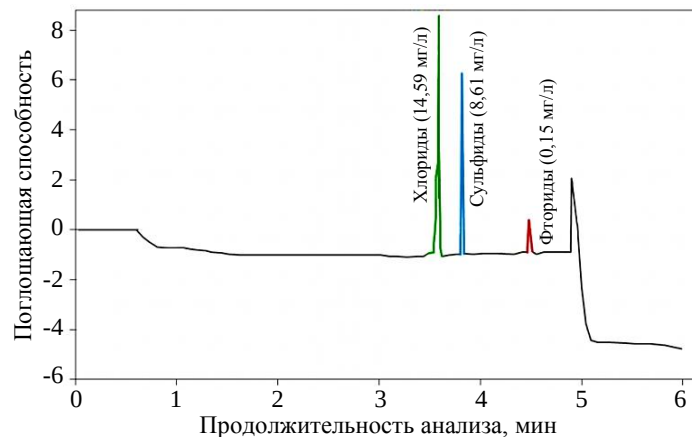


Рис. 2. Электрофореграмма анионов воздуха, растворенных в дистиллированной воде

Обобщенные результаты проведенных измерений представлены в табл. 2. Осенние и зимние месяцы характеризовались значительными изменениями метеорологических показателей и большими различиями в минимальных и максимальных концентрациях агрессивных ионов в воздухе и морской воде. Достоверность полученных значений y_w подтверждается величиной солености S , которая при суммировании средних значений y_w в табл. 2 составляет 16‰.

Это значение соответствует данным о солености воды в Геленджикской бухте (14–16‰ [16]), результатам прямых измерений – $S=18,8‰$ (табл. 2) и научно-

техническим литературным данным [17, 18] по солености Черного моря – $S=17-22\text{‰}$ без учета содержания ионов HCO_3^- , Br^- , F^- и других неконтролируемых остатков [16].

Таблица 2

**Обобщенные результаты измерений метеорологических показателей
и концентрации ионов в атмосфере и морской воде Геленджикской бухты**

Показатели		Значение показателя за период с сентября 2019 г. по январь 2020 г.		
		среднее	минимальное*	максимальное*
Температура воздуха T_a , °C		13,4	-1,3	23,5
Относительная влажность воздуха ϕ , %		67,6	12	93
Скорость ветра V , м/с		2,4	0	15,2
Направление ветра W , градус		153	0	360
Суммарная солнечная радиация R , МДж/м ²		264	0	709
Температура морской воды T_w , °C		15,3	7,3	25,2
Соленость морской воды S , ‰		18,8	16,9	20,1
Водородный показатель морской воды pH		8,2	8,1	8,3
Концентрация катионов и анионов в морской воде y_w , мг/л	K^+	134	128 (3)	138 (1)
	Na^+	3924	3872 (3)	3983 (7)
	Mg^{2+}	524	519 (5)	539 (7)
	Ca^{2+}	146	140 (5)	153 (7)
	Cl^-	9857	9734 (5)	10127 (7)
	SO_4^{2-}	1203	1175 (4)	1241(7)
	Всего	15788	15568	16181
Концентрация анионов в воздухе y_a , мг/м ³	Cl^-	5,2	1,1 (4)	17,7 (1)
	SO_4^{2-}	0,96	0,34 (4)	2,9 (1)
	F^-	0,084	0,04 (4)	0,55 (7)

* В скобках указаны номера точек измерений.

Еще одной проверкой корректности результатов, приведенных в табл. 2, является хорошее совпадение процентного содержания ионов в морской воде Геленджикской бухты, измеренного методом КЭФ, с научно-техническими литературными данными для океанской воды [18–20]. Известно [16, 21], что соленость воды в Геленджикской бухте определяется водообменом с морем через пролив, опреснением из-за поступления сточных вод, поверхностными и придонными течениями, зависящими от ветровых нагрузок. Однако флуктуации этих факторов в осенне-зимний период не влияют на процентное содержание ионов в морской воде, которое остается стабильным при флуктуациях солености (табл. 3).

Таблица 3

**Сравнение процентного содержания ионов в морской воде Геленджикской бухты,
измеренного методом КЭФ, с научно-техническими литературными данными
для океанской воды**

Ионы в морской воде	Содержание ионов, %					
	по таблице 1			в океанской воде при солености $S=35\text{‰}$ по данным работы		
	среднее	максимальное	минимальное	[18]	[19]	[20]
K^+	0,85	0,82	0,85	1,1	1,1	1,1
Na^+	24,9	24,9	24,6	30,7	30,6	30,6
Mg^{2+}	3,3	3,3	3,3	3,7	3,7	3,8
Ca^{2+}	0,92	0,9	0,95	1,16	1,17	1,2
Cl^-	62,4	62,5	62,6	55,1	55,0	55,3
SO_4^{2-}	7,6	7,5	7,7	7,7	7,7	7,7

Выполненные методом КЭФ измерения значений y_w дают возможность оценить различия в коррозионной активности морской воды и атмосферы в различных точках Геленджикской бухты за пятимесячный осенне-зимний период (табл. 4). Различия средних значений концентраций катионов и анионов в различных точках измерений не превышают 2–5% (табл. 2 и 4). Однако даже при таких незначительных отклонениях наблюдается более высокий уровень содержания y_w в точках 1 (база отдыха «Взлет») и 7 (причал в с. Дивноморское), т. е. за пределами Геленджикской бухты, где вдоль берега из-за Кавказского течения северо-западного направления [16] соленость морской воды более высокая.

Более отчетливо эта закономерность наблюдается и для концентрации анионов в воздухе (табл. 4, рис. 3). За пределами бухты из-за открытого пространства и более интенсивного воздухообмена средние значения концентраций анионов Cl^- и SO_4^{2-} значительно выше, чем в точках отбора проб 2–7.

Таблица 4

**Средняя концентрация ионов в морской воде и атмосфере
по данным КЭФ в различных точках мониторинга**

Ионы		Средняя концентрация ионов в точках мониторинга							Среднее значение
		1	2	3	4	5	6	7	
В морской воде y_w , мг/л	K^+	138	132	128	134	137	135	135	134
	Na^+	3930	3904	3872	3958	3922	3873	3983	3924
	Mg^{2+}	521	523	524	525	519	520	539	524
	Ca^{2+}	146	145	149	146	140	145	153	146
	Cl^-	9843	9935	9782	9737	9734	9842	10127	9857
	SO_4^{2-}	1205	1206	1203	1175	1186	1205	1241	1203
	Всего	14783	15845	15657	15675	16157	15719	16178	15788
В воздухе y_a , мг/м ³	Cl^-	17,7	2,62	2,79	1,06	2,61	1,61	7,41	5,2
	SO_4^{2-}	2,87	0,79	0,59	0,34	0,48	0,35	1,28	0,96
	F^-	0,064	0,11	0,048	0,04	0,047	0,11	0,17	0,084
	Всего	20,6	3,5	3,4	1,4	3,1	2,1	8,9	6,2

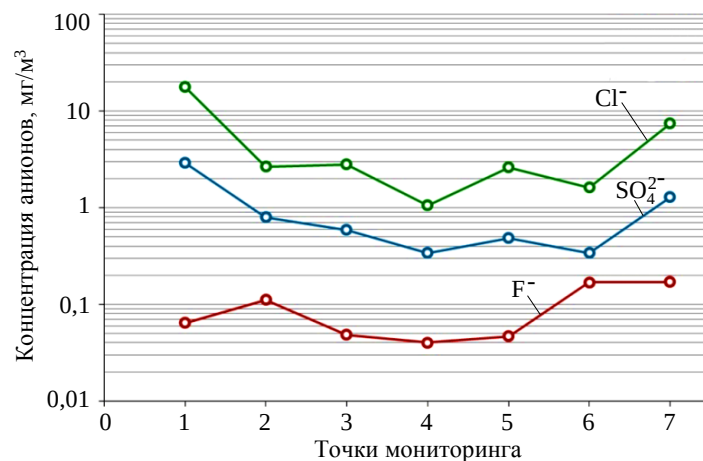


Рис. 3. Средние значения концентрации анионов в воздухе в различных точках мониторинга

Таким образом, метод КЭФ эффективен для характеристики коррозионной агрессивности среды в различных точках морского побережья. Для дальнейшего развития этого метода целесообразно провести дополнительные исследования по методикам подготовки проб.

Рассмотрена возможность установления взаимосвязи между концентрациями ионов в морской воде и атмосфере и показателями внешней среды (табл. 2). Для этого была использована хорошо себя зарекомендовавшая в работах [22, 23] мультилинейная регрессия

$$y_{ki} = B_{ki0} + \sum_{n=1}^{N_k} B_{kin} x_{kn}, \quad i=1 \dots I_k, \quad (4)$$

где

$$x_{kn} = \begin{cases} T_a, \varphi, V, W, R, T_w, S & (k=w, N_w=7 - \text{в воде}) \\ T_a, \varphi, V, W, R & (k=h, N_h=5 - \text{в воздухе}) \end{cases} - \text{факторы};$$

$$y_{ki} = \begin{cases} K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-} & (k=w, I_w=6 - \text{в воде}) \\ Cl^-, SO_4^{2-}, F^- & (k=h, I_h=3 - \text{в воздухе}) \end{cases} - \text{отклики};$$

B_{ki} – параметры аппроксимации.

Расчеты показали, что корреляция между факторами и откликами недостаточно высокая ($<0,5$) и при ограниченном числе выполненных измерений не удается достичь адекватности модели (4). С учетом высокой корреляции откликов (табл. 3) во множество факторов модели (4) включен один из откликов и проверена сходимость решения регрессии

$$y_{ki} = B_{mki0} + \sum_{n=1}^{N_{k+1}} B_{mkin} x_{mkn}, \quad \text{где } i, m=1 \dots I_k, \quad m \neq i. \quad (5)$$

Например, для вычисления содержания катиона K^+ в пробе морской воды с помощью модели (5) в перечень факторов $T_a, \varphi, V, W, R, T_w, S$ добавлялся один из откликов ионов $Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}$. В этом случае коэффициент детерминированности R^2 модели (5) для всех точек проб 1–7 в воде и воздухе существенно улучшается, а ошибка расчетов уменьшается в 2 раза. Для иллюстрации в табл. 5 представлены средние значения коэффициента R^2 модели (5) для определения значений y_w в воде.

Таблица 5

Коэффициенты детерминированности модели (5) при расчетах содержания y_w в воде

Средний по полю ион	Коэффициенты детерминированности R^2 модели (5) при расчетах содержания y_w в воде ионов					
	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
K^+	–	0,997	0,993	0,992	0,989	0,990
Na^+	0,998	–	0,993	0,993	0,991	0,992
Mg^{2+}	0,997	0,993	–	0,996	0,995	0,994
Ca^{2+}	0,991	0,989	0,992	–	0,987	0,990
Cl^-	0,997	0,996	0,998	0,997	–	0,998
SO_4^{2-}	0,997	0,996	0,997	0,997	0,998	–

На рис. 4 представлен пример сравнения измеренной методом КЭФ и вычисленной по модели (5) зависимости концентрации катиона Mg^{2+} в воде в точке 2 (ГЦКИ ВИАМ) от продолжительности наблюдений – с 1 сентября 2019 г. по 31 января 2020 г. В этом примере при расчетах по модели (5) к факторам $T_a, \varphi, V, W, R, T_w, S$ добавлен

отклик иона K^+ . Это позволило снизить ошибку модели (5) до 28,0 мг/л (5,7% от среднего значения 523 мг/л) при коэффициенте детерминированности $R^2=0,997$.

На рис. 5 показан пример использования модели (5) для концентрации аниона Cl^- в воздухе в точке 4 (база отдыха «Черноморская») в период наблюдения с 17 сентября 2019 г. по 28 января 2020 г.

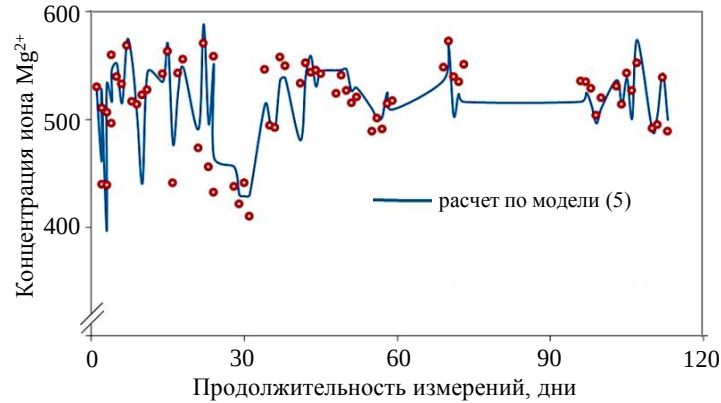


Рис. 4. Сравнение измеренных методом КЭФ (○) и вычисленных по модели (5) зависимостей концентрации иона Mg^{2+} в воде в точке мониторинга 2 (ГЦКИ ВИАМ) от продолжительности измерений

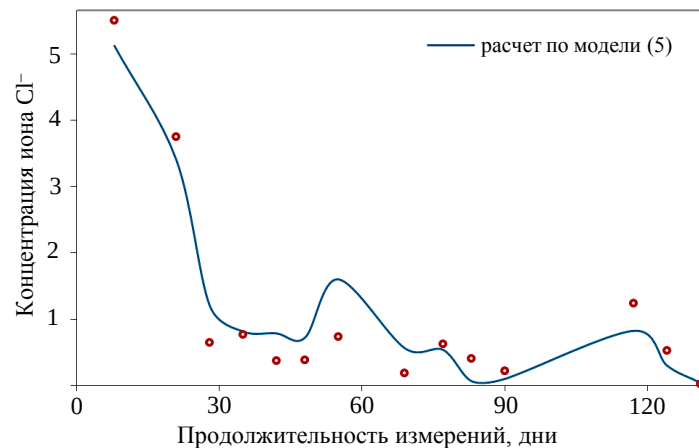


Рис. 5. Сравнение измеренных методом КЭФ (○) и вычисленных по модели (5) зависимостей концентрации иона Cl^- в воздухе в точке мониторинга 4 (база отдыха «Черноморская») от продолжительности измерений

В этом примере к аргументам модели (5) добавлен отклик иона SO_4^{2-} . Ошибка модели составила 0,16 мг/л (14,5% от среднего значения 1,1 мг/л).

Таким образом, моделирование зависимостей y_a и y_w на основе мультилинейной регрессии (5) с включением в число факторов внешней среды одного из показателей, измеренных методом КЭФ, позволяет с достаточно хорошей точностью вычислить концентрации других катионов и анионов в пробах воздуха и морской воды.

Заключения

1. Использование метода КЭФ для оценки коррозионной агрессивности в приморских регионах обеспечивает быстрое и надежное определение концентраций катионов и анионов в воздушной атмосфере y_a и морской воды y_w .

2. Достоверность полученных значений y_w подтверждается величиной солёности S , которая при суммировании средних концентраций катионов и анионов составляет 16‰, что соответствует научно-техническим литературным данным о солёности воды в Геленджикской бухте.

3. Даже ограниченное число выполненных измерений методом КЭФ в семи точках побережья позволило выявить различия в коррозионной агрессивности, связанные с местом измерений. За пределами Геленджикской бухты наблюдаются устойчивые превышения значений y_a и y_w из-за меньшего содержания сточных вод и более интенсивного воздухообмена.

4. Доказана возможность установления взаимосвязи между концентрациями ионов в морской воде и атмосфере и показателями внешней среды с помощью мультилинейной регрессии с включением в число факторов внешней среды одного из показателей, измеренных методом КЭФ.

5. Для дальнейшего развития метода КЭФ применительно к задачам количественной оценки агрессивности атмосферы в приморских регионах следует провести дополнительные исследования по методикам подготовки проб. Планируется увеличить объем и продолжительность измерений для расширения базы данных о содержании агрессивных ионов в воздухе и морской воде.

Благодарность

Авторы благодарят сотрудников ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова за проведение измерений методом КЭФ.

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

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (обзор) // Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. С. 6–18.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. 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.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозионности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. №1. С. 1–15.
5. ГОСТ ISO 9223–2017. Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная активность атмосферы. Классификация, определение и оценка. М.: Стандартинформ, 2018. 18 с.
6. Corvo F., Minotas J., Delgado J., Arroyave C. Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime // Corrosion Science. 2005. Vol. 47. No 4. P. 883–892.
7. Corvo F., Pérez T., Martín Y. et al. Time of wetness in tropical climate: Considerations on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard // Corrosion Science. 2008. Vol. 50. No 1. P. 206–219.
8. Xuanyi W., Guangyong W., Zuyu Q., Changrong L. The effect of environmental factors on atmospheric corrosion of carbon and low alloy steels // Chinese Society of Corrosion & Protection. 1995. Vol. 15. No 2. P. 124–128.
9. ГОСТ 9.039–74. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы. М.: Изд-во стандартов, 1991. 50 с.

10. Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Березина Л.Г. Взаимосвязь седиментации хлоридов на пробоотборники с их количеством на поверхности металлов // Коррозия: материалы, защита. 2012. №10. С. 4–9.
11. 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.
12. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №2 (47). С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.
13. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб.: Веда, 2006. 212 с.
14. Газетдинов Р.Р., Мустафина Ю.Ф., Хасбиуллина А.А. Применение метода капиллярного электрофореза при анализе проб воды // Журнал научных и прикладных исследований. 2016. №5. Ч. 1. С. 151–153.
15. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №10. С. 50–61.
16. Селифонова Ж.П. Структурно-функциональная организация экосистем заливов и бухт Черного и Азовского морей (российский сектор): дис. ... д-ра биол. наук. Мурманск: ММБИ, 2015. 270 с.
17. Кемхадзе В.С. Коррозия и защита металлов во влажных субтропиках. М.: Наука, 1983. 108 с.
18. Максимов Е.М. Морская геология. Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. 136 с.
19. Millero F.J. The physical chemistry of seawater // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2003. Vol. 2. P. 101–150.
20. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 342 с.
21. Кривошея В.Г., Савин М.Т. Особенности циркуляции вод и осадконакопления в Геленджикской бухте // Геоэкологические исследования и охрана недр. 2003. №4. С. 7–12.
22. Старцев О.В., Медведев И.М., Кротов А.С., Панин С.В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в натурных условиях // Коррозия: материалы, защита. 2013. №7. С. 43–47.
23. Старцев В.О., Медведев И.М., Старцев О.В. Прогнозирование температуры образцов алюминиевого сплава с эпоксидным покрытием при длительном экспонировании в натурных климатических условиях // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №10 (46). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-12-12.

РЕШЕНИЕ

V ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «КЛИМАТ-2020: СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА МАТЕРИАЛЫ И СЛОЖНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ»

10–11 сентября 2020 г.
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

Участники V Всероссийской научно-технической конференции «Климат-2020: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы», проведенной во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ 10–11 сентября 2020 г., обсудили новейшие достижения в области актуального направления развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Материалы нового поколения и глубокая переработка сырья». Наиболее важным направлением признана комплексная оценка свойств новых перспективных материалов для различных отраслей машиностроения в реальных условиях эксплуатации и их способность противостоять коррозии, старению и биоповреждениям.

В работе конференции приняли участие ведущие ученые и специалисты Российской академии наук, государственных научных центров, национальных исследовательских университетов, предприятий и организаций различных отраслей промышленности.

Большинство докладов конференции относится к тематике «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. Содержание докладов отражает актуальность развития современного материаловедения в рамках Технологических платформ «Материалы и технологии металлургии» и «Новые полимерные композиционные материалы и технологии».

В докладах участников конференции рассмотрены следующие вопросы:

- фундаментальные и прикладные исследования в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и конструкций в природных средах;
- методы и результаты исследований коррозионной агрессивности атмосферы в различных климатических регионах;
- методы, оборудование и приборы для испытаний материалов и сложных технических систем на старение, коррозию, биологическую стойкость;
- системы защиты материалов и техники от старения, коррозии, биологического воздействия;
- прогнозирование сохраняемости свойств материалов при воздействии климатических факторов для различных макроклиматических районов с применением методов математического моделирования;
- определение организмов-биодеструкторов материалов методом секвенирования;

- коррозия, старение и биостойкость объектов инфраструктуры;
- методы и результаты исследований биологического поражения материалов различного назначения в условиях открытой атмосферы, пресной и морской воды;
- особенности деформации и разрушения металлических и неметаллических материалов при воздействии климатических факторов;
- стандарты и нормативные документы для испытаний материалов и техники в природных средах;
- подготовка и переподготовка кадров по направлению «Защита от коррозии, старения и биоповреждений материалов»;
- вопросы высокотемпературных коррозионных повреждений деталей газотурбинных двигателей.

По итогам обмена мнениями по тематике конференции ее участники решили:

1. Заслушанные доклады подтверждают актуальность внесенных изменений в части комплексных научных проблем, направлений и задач при актуализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» по направлению 18 «Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах».

2. Перспективным направлением развития методологии проведения климатических испытаний является прогнозирование сохраняемости свойств материалов при воздействии климатических факторов для различных макроклиматических районов с учетом математических моделей на основании результатов циклического воздействия климатических и эксплуатационных факторов в лабораторных условиях, а также корректировки математических моделей по результатам натурных испытаний в различных климатических зонах (в условиях очень жаркого сухого климата Узбекистана, влажного тропического климата Кубы, высокогорного сухого тропического климата Ирана, очень холодного климата Якутии).

Поручить Организационному комитету подготовить и направить в адрес Минобрнауки России предложения по постановке соответствующих исследований в рамках приоритетных направлений, определенных Стратегией научно-технологического развития на долгосрочный период.

3. Одним из ключевых элементов системы обеспечения стойкости изделий авиационной техники, имеющей в своем составе узлы и агрегаты, выполненные из полимерных композиционных материалов (ПКМ), к внешним воздействующим факторам являются последовательно проводимые исследования и климатические испытания – от элементарных и конструктивно-подобных образцов соединений до элементов конструкций и полномасштабных крупногабаритных узлов.

Однако для высокотехнологичных и наукоемких конечных изделий целесообразно в случаях широкого использования конструкций из ПКМ предусматривать разработку методики прогнозирования изменения служебных характеристик ПКМ, исходя из ожидаемых условий эксплуатации.

4. С учетом возросших мировых потерь от микробиологически инициируемой коррозии (более 20% от мировых потерь от коррозии) и биоповреждений необходимы постановка и реализация масштабных поисковых работ по определению организмов-биодеструкторов материалов (определение микробиологических ассоциаций, вызывающих коррозию металлов, стойкости металлических материалов к микроорганизмам-биодеструкторам, экспрессии генов, влияющих на интенсивность и скорость деструкции ПКМ, методом секвенирования) в различных климатических зонах.

Организационному комитету подготовить соответствующие обращения в фонды поддержки фундаментальных и поисковых исследований с ключевыми приоритетными научными направлениями, требующими поддержки.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.