

УДК 669.15

С.А. Крылов¹, А.А. Макаров¹, М.А. Дружнов¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНОЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-3-13

В продолжение совместных работ ФГУП «ВИАМ» и ИМЕТ РАН им. Байкова в области получения низколегированных сталей с повышенными механическими свойствами со сверхравновесным содержанием азота проведены исследования механических свойств, структуры и химического состава полученной стали. Показано, что сталь 10Х3А со сверхравновесным содержанием азота (до 0,2% (по массе)), полученная на полупромышленной установке электрошлакового переплава под давлением ДЭШП-0,1 (ФГУП «ВИАМ»), обеспечивает высокий уровень свойств (предел прочности 1670 МПа) при сохранении высоких пластических характеристиках (удлинение 10%, сужение 50%).

Ключевые слова: высокопрочная сталь, низколегированная сталь, азотсодержащая сталь, азот, сверхравновесное содержание азота, электрошлаковый переплав под давлением, структура, механические свойства.

S.A. Krylov¹, A.A. Makarov¹, M.A. Druzhnov¹**STUDY OF HIGH-STRENGTH LOW-ALLOY STEEL WITH SUPER-EQUILIBRIUM NITROGEN CONTENT**

In continuation of joint work of FSUE «VIAM» and IMET RAN named after Baikov, in the field of obtaining low-alloy steels with increased mechanical properties with a super-equilibrium nitrogen content, the mechanical properties, structure, and chemical composition of the obtained steel were studied. It is shown that steel 10KH3A with a super-equilibrium nitrogen content (up to 0,2) electroslag remelting under pressure DESHP-0,1 (FSUE «VIAM») provides a high level of properties (ultimate strength 1670 MPa) while maintaining high mechanical characteristics (elongation 10%, constriction 50%).

Keywords: high-strength steel, low-alloy steel, nitrogen-containing steel, nitrogen, super-equilibrium nitrogen content, electroslag remelting under pressure, structure, mechanical 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

Разработка и исследование экономнолегированных высокопрочных конструкционных сталей для высоконагруженных изделий современной техники – актуальное научное направление в мире [1–4]. Высокоазотистые стали являются прорывными, высокотехнологичными и перспективными материалами для современной металлургии [5–9]. В работе [10] указано, что развитию металлургического процесса с применением давления – основного способа изготовления таких сталей – препятствует ряд серьезных проблем, в том числе отмечены такие, как относительно высокая стоимость полученных сталей при электрошлаковом переплаве под давлением (ЭШПД), недостаточная изученность азота как легирующего элемента, незначительное число разработанных марок высокоазотистых сталей.

Появление во ФГУП «ВИАМ» в 2015 г. установки ДЭШП-0,1 (давление – до 3 МПа) позволило начать получение новых сталей методом ЭШПД, а также их исследование. В ИМЕТ РАН были инициированы работы по созданию и проведению исследований перспективной стали 10X3A [11]. Первый лабораторный слиток этой стали с 0,1% (по массе) С и 0,18% (по массе) N получен под руководством профессора Ц.В. Рашева в Институте металлургии Болгарской академии наук на установке литья с противодавлением азота и исследован в ИМЕТ РАН. Исследование этой и других низколегированных высокоазотистых сталей показало: технологичность, достаточную для горячей пластической деформации; зависимость механических свойств от температуры нагрева под закалку; склонность к дисперсионному твердению с максимумом прочности после отпуска при температуре ~400 °С [12]. У стали 10X3A за счет структуры состаренного азотистого мартенсита обеспечен уникально высокий для низколегированных низкоуглеродистых сталей уровень прочностных свойств ($\sigma_{0,2} \geq 1400$ МПа, $\sigma_b \geq 1600$ МПа) при наличии хорошей пластичности ($\delta \geq 12\%$, $\psi \geq 40\%$) [12, 13].

Метод ЭШПД используется для выплавки высоколегированных коррозионно-стойких высокоазотистых сталей ответственного назначения [14]. При условии использования метода с применением большой сталеплавильной ванны, в разы более производительного и экономичного, чем метод ЭШПД [10], изготовление стали 10X3A в качестве материала для тяжелонагруженных деталей и не подвергаемых сварке конструкций (взамен высокопрочных сталей, легированных Ni, Mo, W, V и другими дорогими и дефицитными элементами) будет экономически более выгодно и целесообразно. На данном этапе получение стали 10X3A методом ЭШПД [15–17] позволит изучить комплекс ее технологических и эксплуатационных свойств, а также будет способствовать совершенствованию технологического процесса в печи ДЭШП-0,1.

Ранее проведенные исследования стали 10X3A [12, 13, 17] не содержали данных о пористости отливок, виде и количестве неметаллических включений в стали после ЭШПД, а также отсутствовала информация об ударной вязкости стали. Цель данной работы – оценить качество металла данной марки стали, полученной во ФГУП «ВИАМ» методом ЭШПД с использованием установки ДЭШП-0,1, и уровень ее механических свойств при испытаниях на растяжение и ударный изгиб.

Материалы и методы

Установка ДЭШП-0,1, подготовка электрода и процесс выплавки

Выплавку стали 10X3A проводили в полупромышленной установке ДЭШП-0,1 путем электрошлакового переплава под давлением. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1, а. Расходуемый электрод состоял из катаного прутка из стали 10 диаметром 60 мм и приваренных к нему с двух сторон тонкостенных (толщина 1 мм) трубок из стали 20, заполненных азотированным феррохромом марки ФХН10 мелкой фракции. (Предварительно феррохром равномерно распределяли внутри трубок вибрационным методом, концы трубок зажимали на ковочном молоте и сплющивали по всей длине.) Схема сборки электрода представлена на рис. 1, б. Переплав сборного электрода производили в кристаллизаторе диаметром 130 мм.

Подготовка к переплаву включала следующие технологические операции:

- установка электрода в «стартовый пакет»;
- заполнение бункеров-дозаторов флюсом и раскислителями;
- откачка камеры плавки до давления <0,05 МПа;
- напуск инертной среды (азота) при давлении 2,5 МПа;
- прогрев электрода, наведение шлаковой ванны;
- напуск давления до 3 МПа.

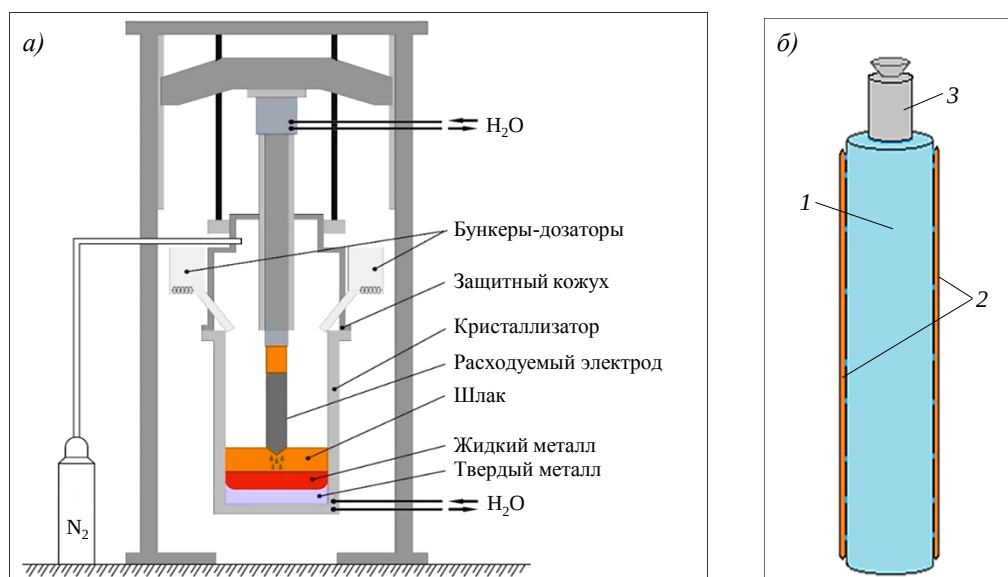


Рис. 1. Принципиальная схема установки ДЭШП-0,1 (а) и расходный сборный электрод (б): 1 – переплаваемый электрод; 2 – приваренные трубки с лигатурой; 3 – инверторная головка

Затем начинали процесс плавки.

Для наведения шлаковой ванны использовали флюс марки АНФ-6, содержащий пониженные значения массовых долей кремния и углерода – элементов, снижающих растворимость азота в твердых растворах на основе железа. Состав флюса по ГОСТ 30756–2001 следующий: основа – CaF_2 ; 25–31% Al_2O_3 ; $\leq 8\%$ CaO ; $\leq 2,5\%$ SiO_2 .

Электрический режим плавки представлен на рис. 2. Выход на рабочий режим плавки происходил в течение 3–4 мин, так как за это время на дне кристаллизатора наводится ванна расплава. Для ЭШПД выбраны следующие параметры:

Масса электрода, кг	27,3
Количество флюса, кг	3,0
Частота тока, Гц	50
Сила тока, кА	До 3,2
Напряжение, В	До 39
Средняя скорость плавки, мм/мин	17
Защитная атмосфера	Азот
Давление, МПа	3

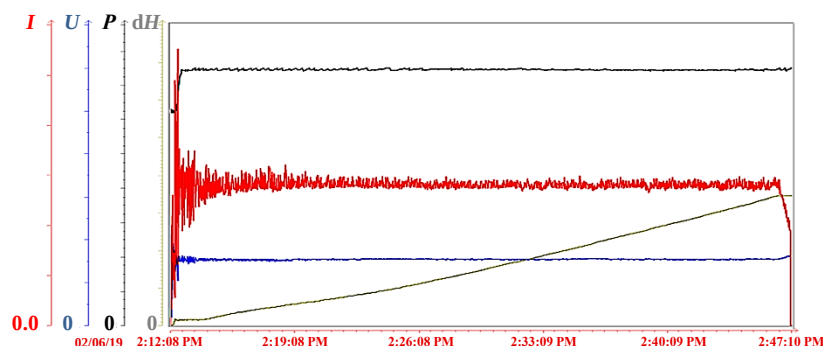


Рис. 2. Параметры режима электрошлакового переплава под давлением азота при получении слитка из стали 10Х3А (где I – сила тока, U – напряжение, P – давление газа в камере печи, dH – перемещение электрода)

Плавка заканчивалась выводом усадочной раковины и выдержкой слитка в камере печи под давлением. По окончании выдержки проводили выгрузку и «раздевание» слитка, а также визуальный контроль его поверхности на наличие дефектов. На рис. 3 представлен внешний вид слитка, полученного методом ЭСПД.



Рис. 3. Внешний вид выплавленного в печи ДЭШП-0,1 слитка экспериментальной стали 10X3A диаметром 130 мм

На гладкой поверхности слитка отсутствовали дефекты типа «шагрени», газовые поры и нерасплавленные частицы азотосодержателя. На поперечном срезе слитка также визуально не выявлено газовой пористости.

После обточкой и резки слитка на заготовки массой 5–7 кг с удалением прибыльной и донной части, на прессе с усилием 1000 тс производили деформацию заготовок на сутунки квадратного сечения 30×30 мм. Характерных поверхностных деформационных дефектов на сутунках не обнаружено. В дальнейший передел сутунки переданы без дополнительной поверхностной зачистки, но с подрезкой торцов. Ковку сутунок производили за один проход на молоте массой 400 кг в диапазоне температур 750–1000 °С на прутки диаметром 16 мм. Затем прутки разрезали на заготовки для изготовления образцов для проведения испытаний.

Химический состав слитка. Расчетная и полученная концентрация азота

Исследования химического состава проводили на гомогенизированном за счет термообработки и горячей пластической деформации металле прутков из стали 10X3A со сверхравновесным содержанием азота. Химический состав стали определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Varian AA240FS в соответствии с ГОСТ 23859.3–79 и ГОСТ Р ИСО 13898-4-2–2007. Содержание газов и примесей контролировали при помощи анализаторов Leko TC-600 (анализ азота и кислорода) и Leko CS-600 (анализ углерода и серы). Прутки для проведения газового и химического анализов отбирали из металла нижней, средней и верхней частей слитка. Результаты исследования химического состава стали 10X3A в указанных частях слитка и усредненные данные по слитку в целом приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты анализа содержания легирующих и примесных элементов в слитке стали 10X3A

Части слитка	Содержание элемента, % (по массе)								
	C	N	Cr	Mn	Ni	Si	S	P	O
Прибыльная	0,121	0,17	3,32	0,40	0,14	0,041	0,021	0,0042	0,0015
Средняя	0,134	0,17	3,30	0,40	0,15	0,06	0,025	0,004	0,0012
Донная	0,127	0,18	3,32	0,39	0,11	0,052	0,024	0,0034	0,0011
Среднее значение	0,127	0,173	3,31	0,40	0,13	0,05	0,023	0,004	0,0013

Термическую обработку образцов проводили в термических печах Nabertherm 15/56 HA по следующим режимам:

1 – без дополнительной термообработки, образцы изготавливали из горячекованных прутков после охлаждения на воздухе;

2 – закалка с последующим охлаждением в воде;

3 – закалка с охлаждением в воде + средний отпуск с охлаждением в воде.

Испытания механических свойств при температуре 20 °С проводили: при растяжении – на испытательной машине Tiratest 2300/1 по ГОСТ 1497–84 на пятикратных образцах; на ударный изгиб – на маятниковом копре ИО 5003-0,3 по ГОСТ 9454–78 с энергией удара копра 300 Дж. Микротвердость по Виккерсу определяли на твердомере ИТБРВ-187,5М по ГОСТ 9450–76.

Для проведения металлографических исследований в соответствии с ГОСТ 8233–56 и ГОСТ 1778–70 изготовили образцы размером 10×10×10 мм. Количественную оценку микропор в металле слитка и исследование микроструктуры проводили с использованием светопольного оптического микроскопа Olympus GX53. Микропоры изучали на нетравленном шлифе. Травление металлографических шлифов для анализа микроструктуры проводили в 8%-ном спиртовом растворе HNO₃.

Идентификацию типа неметаллических включений проводили на основе микрорентгеноспектрального анализа состава включений по ГОСТ Р 8.628–2007 с использованием растрового электронного микроскопа JSM-840. Оценка количества неметаллических включений проводили в соответствии с ГОСТ 1778–70, подсчитывая, в том числе, число полей зрения с неметаллическими включениями размером свыше определенного балла (анализировали цифровые изображения).

Тонкую структуру стали 10X3A изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) тонких фольг на микроскопе Jeol TEM 2005.

Результаты и обсуждение

Достигнутая концентрация азота

В полученном методом ЭШПД металле стали 10X3A при переплаве под давлением азота 3 МПа (30 ат) достигнута концентрация азота 0,173% (по массе) (табл. 1). Расчет предельной растворимости азота при выплавке стали среднего химического состава, указанного в табл. 1, в равновесных условиях (под давлением 1 МПа) и при выплавке под давлением 3 МПа, проведенный по методике, изложенной в работе [17], по формуле (1) показал, что в первом случае растворимость азота [N] составляет 0,062% (по массе), а во втором: 0,338% (по массе). Обычно максимально возможное содержание азота в твердом, без пузырей и газовой пористости металле определяют, используя эмпирически определенный коэффициент композиционной устойчивости, по формуле (2) [18]. Для аустенитных хромоникельмарганцевых сталей этот коэффициент равен 0,78. Для полученного металла стали 10X3A данный коэффициент составил 0,51:

$$\lg[N]_{(T)} = -560/T - 1,06 - (2600/T - 0,39) \{ -0,048([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]) + 3,5 \cdot 10^{-4}([Cr] + 0,5[Mn] - 2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni] + 0,27[Mo] + 2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P])^2 + 0,13[N] \} + (700/T - 0,37) + 0,5 \lg P_{N_2}; \quad (1)$$

$$[N]_K = [N] \cdot K_y, \quad (2)$$

где K_y – эмпирически определенный коэффициент композиционной устойчивости.

Исследование качества металла слитка

Как отмечалось ранее, в опубликованных работах [12, 13, 17], посвященных исследованиям стали 10X3A, не содержалось данных о пористости отливок, виде и количестве неметаллических включений в стали после ЭШПД. Полученные при исследовании пористости результаты приведены в табл. 2. Как показали исследования металла слитка, ему все же присуще наличие небольшого количества пор (рис. 4, а). Проведенная

в данной работе горячая пластическая деформация ковкой способствовала уменьшению площади, занимаемой порами относительно всей площади исследуемого образца, – с 0,07 до 0,013%, вероятно за счет их частичного «схлопывания» (табл. 2). Дополнительное газоиостатическое прессование (ГИП) снизило этот параметр уже незначительно – до 0,010%. Деформация и ГИП не оказали существенного влияния на минимальный размер пор (4–5 мкм).

Таблица 2

Характеристики пористости металла высокоазотистой стали 10X3A

Состояние металла	Площадь, занимаемая порами относительно всей площади исследуемого образца, %	Диаметр пор, мкм		СКО*
		минимальный	максимальный	
Литой	0,07	5,00	24,00	4,84
Послековки	0,013	5,64	33,53	5,90
Послековки и ГИП	0,01	4,00	23,30	5,80

*Среднее квадратическое отклонение.

Известно, что электрошлаковый переплав способствует существенному рафинированию металла, особенно по сере; снижается также количество кислорода и водорода в металле. Исходный материал электрода для ЭШПД представлял собой сталь 20 с достаточно высокой степенью загрязненности по неметаллическим включениям [19–22]. Поэтому даже проведенный ЭШПД не устранил неметаллические включения в структуре стали (рис. 4, б). Энергодисперсионный (микрорентгеноспектральный) анализ горячекованой стали показал, что в стали после ЭШПД присутствуют в основном окисные включения размером 2–5 мкм и частицы сульфидов (FeS, MnS), строчечные и глобулярные. Размер сульфидов не превышает 12 мкм, оксидов 5 мкм, карбидов и нитридов <5 мкм, не превышающих 2 баллов шкалы оценки содержания неметаллических включений.

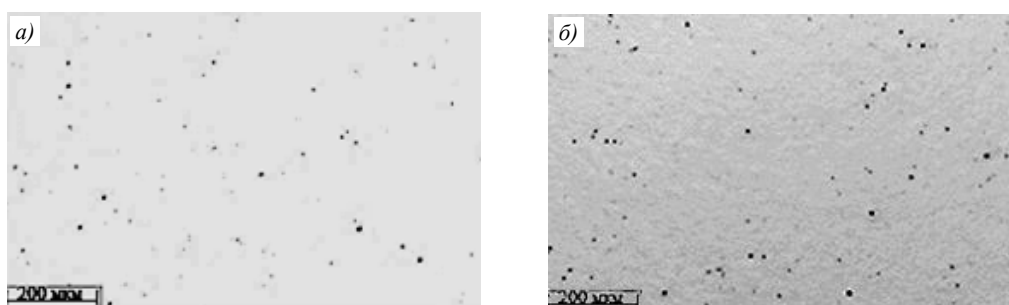


Рис. 4. Поры в металле до проведенияковки и газоиостатического прессования (а) и неметаллические включения в металле послековки (б)

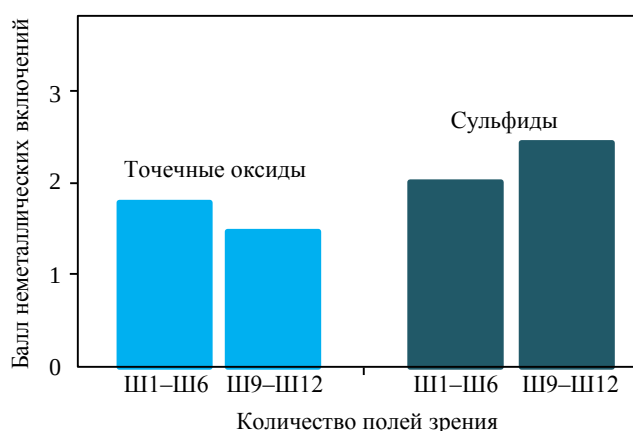


Рис. 5. Балльная оценка неметаллических включений в стали 10X3A

На рис. 5 представлена гистограмма с балльной оценкой неметаллических включений в горячекованой стали. Видно, что в составе стали представлены приблизительно в равном количестве включения от Ш1 до Ш6 и от Ш9 до Ш12, где диаметр поля зрения микроскопа соответствует диаметру фотоэталона, деленному на увеличение.

*Микроструктура и фазовый состав стали в литом состоянии
и после термомеханической обработки*

Литой металл имеет дендритное строение (рис. 6, а) и характеризуется ликвационной неоднородностью химического состава. В состоянии без термообработки сталь имеет мелкозернистую феррито-перлитную структуру (рис. 6, б) – средний размер зерна составляет 4,2 мкм. Строение перлитных участков выявляется при использовании метода ПЭМ (рис. 7).

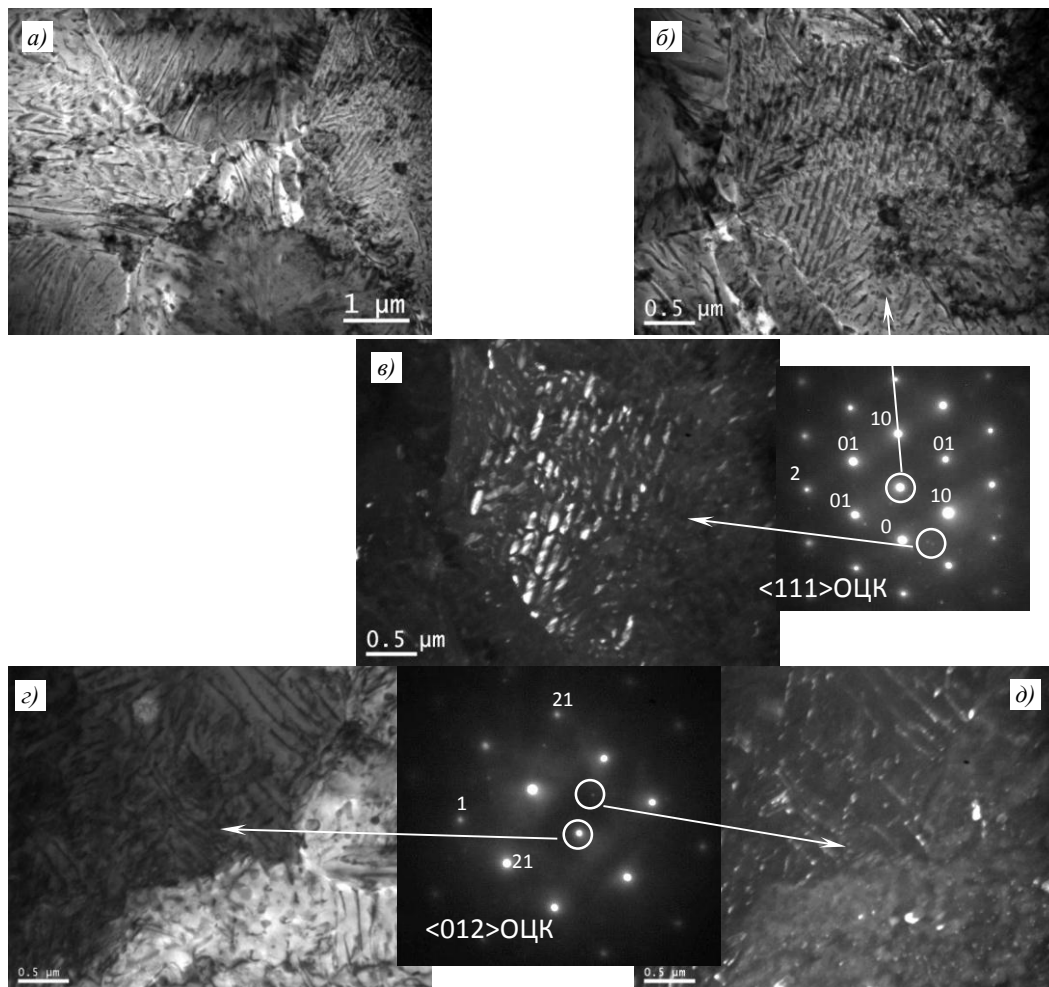


Рис. 6. Тонкая структура стали 10X3A без термообработки: а – зеренная структура; б – светлопольный снимок зерна α -Fe, близкого к оси зоны $\langle 111 \rangle$; в – темнопольный снимок зерна, близкого к оси зоны $\langle 111 \rangle$, в рефлексе карбидов Fe_3C ; г – светлопольный снимок зерна α -Fe, близкого к оси зоны $\langle 012 \rangle$; д – темнопольный снимок зерна, близкого к оси зоны $\langle 012 \rangle$, в рефлексе карбидов Fe_3C (на вставках электронограммы с рефлексами, соответствующими осям зон $\langle 111 \rangle$ и $\langle 012 \rangle$ ОЦК-решетки)

После ковки и термообработки (закалка) структура стали 10X3A мелкозернистая, средний размер зерна составляет 9 мкм (по данным световой микроскопии).

Структура представляет собой пакетный мартенсит (рис. 6, б и 7). На границах зерен выявлены карбиды в виде точечных включений [23].

На рис. 6 и 7 представлены изображения тонкой структуры литой и закаленной стали. Размер многих зерен мартенсита не превышает 2,5–3 мкм. Пластины пакетного мартенсита разделены малоугловыми границами. Для структуры характерна высокая плотность дислокаций. На кольцевой электронограмме (рис. 7, д) присутствуют рефлексы карбидов железа Fe_3C . Следует отметить, что эти рефлексы имеются также и на электронограммах, полученных для металла стали 10X3A, во всех изученных структурных состояниях: литого металла, металла послековки и закалки,ковки с последующей закалкой и отпуском. На рис. 7, а по границам зерен видны наноразмерные неидентифицированные частицы. Вероятно, именно они ответственны за снижение ударной вязкости стали 10X3A в состоянии после закалки, по сравнению с литым состоянием.

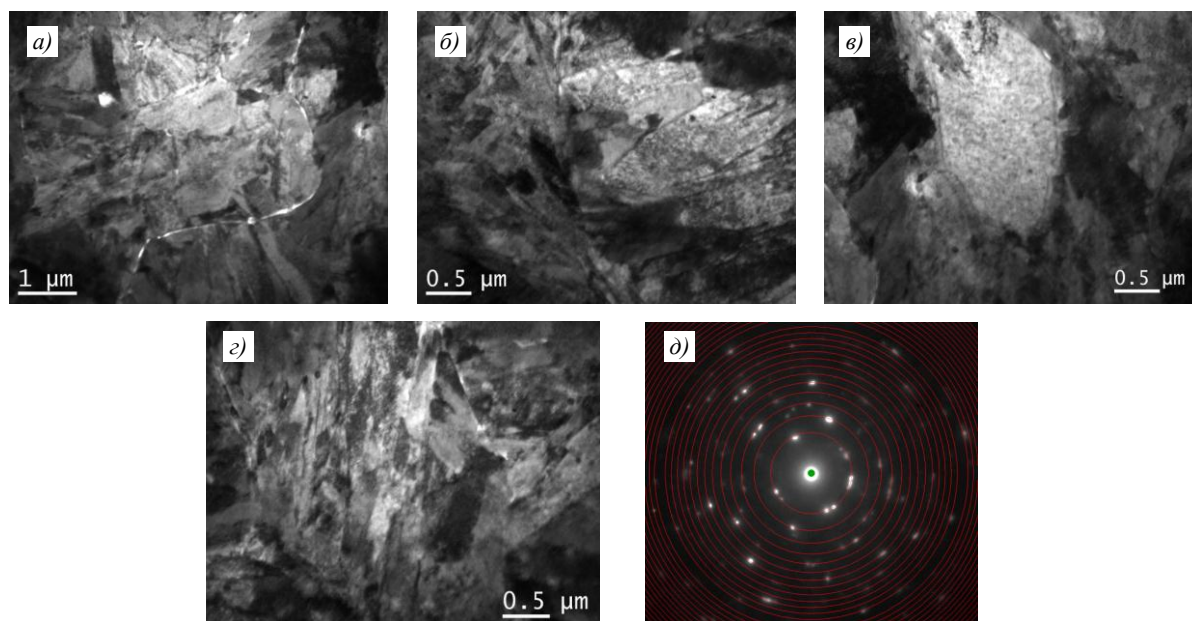


Рис. 7. Тонкая структура стали 10X3A после закалки с температуры 950 °C:

а–с – светопольные снимки, полученные в дифракционном контрасте, который зависит от ориентировки кристаллической решетки; д – электронограмма, полученная от нескольких зерен с различной ориентировкой (кольцам соответствуют межплоскостные расстояния ОЦК-железа с соответствующими индексами; рефлексы, не лежащие на кольцах, соответствуют карбидам Fe_3C)

Поскольку в стали присутствует 3% (по массе) хрома и содержится ~0,17% (по массе) азота, можно ожидать наличия в стали нитридов хрома. Для выявления нитридной фазы, размер которой (по известным научно-техническим литературным данным) может составлять несколько нанометров (нитриды CrN), необходимы дополнительные исследования методом ПЭМ.

Механические свойства

На рис. 8 представлена гистограмма, характеризующая механические свойства стали 10X3A. В образцах литой стали феррито-перлитная структура определяет невысокий уровень прочностных характеристик и высокие пластические свойства [24]. Сталь в литом состоянии характеризуется высокими значениями ударной вязкости (288 Дж/см²). Твердость литой стали составляет 15,5 HRC.

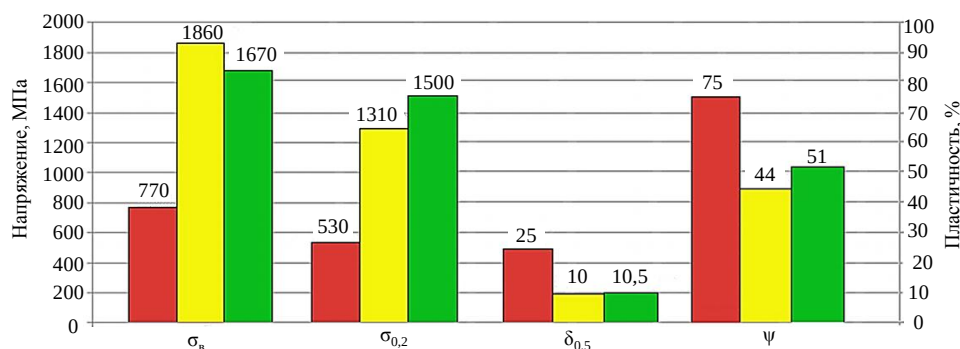


Рис. 8. Механические свойства стали 10X3A в литом состоянии (■), после ковки и закалки (■) и после ковки, закалки и старения (■)

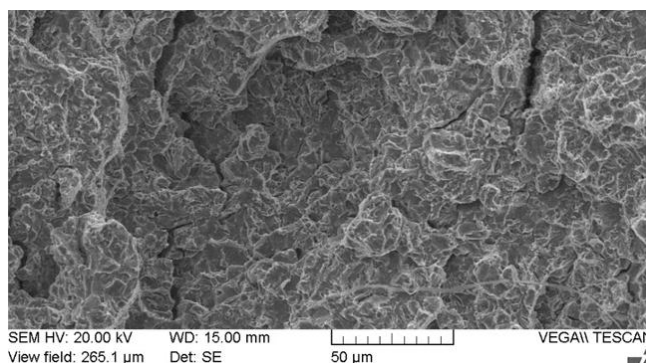


Рис. 9. Участок излома состаренной стали 10X3A

Высокоазотистая сталь 10X3A после закалки и закалки со старением характеризуется высокой твердостью 48 HRC. Закалка обеспечивает высокий уровень прочности при сохранении удовлетворительной пластичности 10%. Старение позволяет повысить предел текучести с 1310 до 1500 МПа. Ударная вязкость после закалки снижается до 66 Дж/см², а после старения – до 30 Дж/см². При фрактографическом анализе изломов закаленной и состаренной стали не выявлено особенностей структуры, которые способствовали бы снижению ударной вязкости, в том числе – негативной роли пор в трещинообразовании (рис. 9).

Заключения

Проведенные исследования подтвердили возможность получения методом ЭШПД на российском оборудовании высокоазотистой низколегированной стали 10X3A с 0,173% (по массе) азота и возможность получения у такой стали после закалки и закалки со старением по режимам, предложенным в работах [12, 13], высокого уровня твердости (48 HRC) и прочностных свойств ($\sigma_b=1670$ МПа, $\sigma_{0.2}=1500$ МПа) при удовлетворительной пластичности ($\delta=10\%$, $\psi=51\%$). Впервые для данной стали оценена ударная вязкость в литом, закаленном и состаренном состоянии и показано, что она является высокой у феррито-перлитной литой стали (288 Дж/см²) и снижается после образования мартенсита при закалке до 60 Дж/см².

Впервые проведены исследования пористости высокоазотистой стали 10X3A после ЭШПД, а также после проведенной ковки и ковки с ГИП. Показано, что при выплавке по использованному режиму ЭШПД сталь содержит микропоры размером от 5 до 24 мкм. Ковка и ковка с ГИП способствуют снижению пористости: площадь, занимаемая порами относительно всей площади исследуемого образца, снизилась после этих обработок с 0,07 до 0,013 и 0,010% соответственно.

Впервые проведены исследования чистоты по неметаллическим включениям после ЭШПД высокоазотистой стали 10X3A. Показано, что в стали присутствуют оксидные и сульфидные включения. Благодаря ЭШПД их размеры и количество невелики.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // *Металлы Евразии*. 2010. №2. С. 6–11.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения // *Крылья Родины*. 2012. №3–4. С. 34–38.
4. 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.
5. Рашев Ц.В., Елисеев А.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. Высокоазотистые стали // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2019. Т. 62. №7. С. 503–510. DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-503-510.
6. Gavriljuk V.G., Berns H. High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications. Berlin: Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1999. 379 p.
7. Stein G., Hucklenbroich I. Manufacturing and Applications of High Nitrogen Steels // *Journal Materials and Manufacturing Processes*. 2004. Vol. 19. Issue 1. P. 7–17.
8. High Nitrogen Steels and Stainless Steels. Manufacturing, Properties and Applications / ed. B. Raj. Woodhead Publishing, 2004. 224 p.
9. Speidel M.O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels // *Mathematischnaturwissenschaftlichen und Werkstofftechnik*. 2006. Vol. 37. No. 10. P. 876–880.
10. Рашев Ц.В., Жекова Л.Ц., Богев П.В. О развитии металлургии под давлением // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2017. Т. 60. №1. С. 60–66 DOI: 10.17073/0368-0797-2017-1-60-66.
11. Высокопрочная низколегированная азотосодержащая мартенситная сталь: пат. 2638873 Рос. Федерация; заявл. 26.12.16; опубл. 18.12.17.
12. Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. Структура и свойства низколегированных высокоазотистых мартенситных сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2003. №2. С. 3–7.
13. Блинов В.М., Костина М.В., Лукин Е.И., Блинов Е.В., Ригина Л.Г., Мурадян С.О. Влияние термической обработки на структуру и механические свойства низколегированной стали 10X3A со сверхравновесным содержанием азота // *Деформация и разрушение материалов*. 2019. №7. С. 38–41.
14. Ригина Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом: дис. ... канд. тех. наук. М.: ЦНИИТМАШ, 2005. 146 с.
15. Крылов С.А., Евгенов А.Г., Щербаков А.И., Макаров А.А. Новая электрошлаковая печь под давлением ДЭШП-0,1: освоение и перспективы развития // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2016. №5 (41). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-4-4.
16. Крылов С.А., Евгенов А.Г., Макаров А.А., Тоньшева О.А. Слиток электрошлакового переплава под давлением // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2017. №3 (51). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-3-3.

17. Костина М.В., Ригина Л.Г., Блинов В.М., Мурадян С.О., Крылов С.А. Технология получения низколегированной мартенситной стали 10X3A со сверхравновесным содержанием азота // Электromеталлургия. 2019. №2. С. 18–26. DOI: 10.31044/1684-5781-2019-0-2-18-26.
18. Ригина Л.Г., Васильев Я.М., Дуб В.С. и др. Легирование сталей азотом // Электromеталлургия. 2005. №2. С. 14–19.
19. Крылов С.А., Щербаков А.И., Макаров А.А., Тонышева О.А. Снижение содержания неметаллических включений в коррозионностойкой азотсодержащей стали // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №5 (53). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-1-1.
20. Шестаков И.И., Вознесенская Н.М., Тонышева О.А. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и свойства высокопрочной коррозионностойкой стали марки 17X13H4K6CAM3ч // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №6 (42). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-2-2.
21. Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Структура и механические свойства металлов. М.: Металлургия, 1969. 472 с.
22. Бернштейн М.Л. Структура деформированных металлов. М.: Металлургия, 1977. 431 с.
23. Металлы и сплавы: справочник / под ред. Ю.П. Солнцева. СПб.: Профессионал; Мир и семья, 2003. 1066 с.
24. Barannikova S.A., Zuev L.B. The effect of Interstitial Impurity Content in Austenitic Steel Monocrystals. High Nitrogen Steels, 2009 (MISIS, Moscow, 2009). 189 p.

УДК 669.017.165:669.295

А.В. Заводов¹, П.Н. Медведев¹, Н.А. Ночовная¹

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОН ЛОКАЛИЗОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ОСАДКЕ СПЛАВА ВТИ-4 И ПОСЛЕДУЮЩЕМ ОТЖИГЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-14-22

Изучены текстурные и макроструктурные изменения в интерметаллидном титановом сплаве ВТИ-4 на основе орторомбической фазы (Ti_2AlNb) при горячей высокоскоростной осадке и последующем рекристаллизационном отжиге. Основное внимание уделено особенностям формирования полос локализованной деформации (ПЛД) в центральной зоне осаживаемого образца, являющихся одним из признаков нестабильного и неоднородного деформирования. Показано, что рекристаллизационный отжиг после горячей осадки не устраняет ПЛД и текстуру осадки. Изучены причины такого поведения материала на основе анализа состояния твердого раствора.

Ключевые слова: горячая осадка, сплав ВТИ-4, $Ti-22Al-25Nb$, Ti_2AlNb , полосы локализованной деформации, полосы адиабатического сдвига.

A.V. Zavodov¹, P.N. Medvedev¹, N.A. Nochovnaya¹

FORMATION FEATURES OF ADIABATIC SHEAR BANDS DURING HOT COMPRESSION OF VTI-4 ALLOY AND SUBSEQUENT ANNEALING

Textural and macrostructural changes in the intermetallic titanium alloy VTI-4 based on the orthorhombic phase (Ti_2AlNb) during hot high-rate compression and subsequent recrystallization annealing where studied. The main attention is paid to the formation features of localized deformation bands (LDB) in the central zone of the compressed sample, which are one of the signs of unstable and nonuniform deformation. It is shown that recrystallization annealing after hot compression does not eliminate the LDB and the compression texture. Reasons for this behavior of the material are studied applying the analysis of the solid solution state.

Keywords: hot compression, alloy VTI-4, $Ti-22Al-25Nb$, Ti_2AlNb , localized deformation bands, adiabatic shear bands.

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

Титановые интерметаллидные сплавы на основе орторомбической фазы Ti_2AlNb , впервые полученные в конце 1980-х гг. [1], уже успели зарекомендовать себя в качестве потенциальной замены более тяжелых низкотемпературных никелевых сплавов и сталей в изделиях авиационной техники [2]. В настоящее время активно осваивается технология получения таких изделий из титановых орто-сплавов, как диски и лопатки компрессоров высокого давления, кольцевые проставки и др. для газотурбинных двигателей [3].

Неотъемлемой частью технологического процесса получения изделий из интерметаллидных титановых орто-сплавов является горячая деформационная обработка. Как и при обработке традиционных жаропрочных титановых ($\alpha+\beta$)-сплавов [4, 5],

проведение горячей деформации орто-сплавов сопряжено со следующими трудностями: неоднородность распределения деформации, узкий температурный диапазон, приемлемый для деформации, а также необходимость поддержания определенных скоростей охлаждения после деформации [6–8].

Проблема неоднородной деформационной проработки поковок особенно актуальна для интерметаллидных сплавов, так как они имеют более низкую технологическую пластичность по сравнению с $(\alpha+\beta)$ -титановыми сплавами. При горячей деформации можно выделить такие нежелательные явления, как образование застойных зон, появление «креста» деформации, образование поверхностных трещин и заковов. Отдельно следует отметить образование полос локализованной деформации (ПЛД), проявляющихся чаще всего в виде узких полос с сильно измененной структурой. В части работ, посвященных этой проблеме, ПЛД еще называют полосами адиабатического сдвига, указывая основную причину их образования – адиабатический разогрев в процессе неустойчивого деформирования [9].

Появление ПЛД обычно наблюдают при относительно высоких скоростях деформации [10–12], ударном или взрывном нагружении [13–15], фрикционной сварке или обработке резанием [16]. Такие полосы могут стать причиной разрушения при эксплуатации, являясь источником трещин [17], в частности из-за сниженных механических свойств полосы по сравнению с остальным объемом материала. Поэтому изделие, содержащее такие полосы, считается браком. При горячей осадке цилиндрических образцов часто наблюдают полосы адиабатического сдвига, расположенные вдоль диагонали осевого сечения [18, 19], что свидетельствует о местной потере устойчивости образца или изначальной непараллельности его торцов.

В работе детально изучены структурные особенности горизонтальных ПЛД в интерметаллидном титановом сплаве ВТИ-4, в том числе состояние твердого раствора и кристаллографическая текстура. Рассмотрен также вопрос о восстановлении равномерной зеренной структуры и устранении текстуры деформации путем рекристаллизационного отжига.

Материалы и методы

Исходный слиток сплава ВТИ-4 со следующим фактическим составом, % (атомн.): Ti–22,6Nb–21,3Al–1,5V–0,6Zr–0,4Mo–0,2Si, получен путем трехкратного вакуумно-дугового переплава в печи VAR L200 фирмы ALD. Далее проведены всесторонняя ковка слитка с подогревами и трехступенчатая осадка с понижением температуры до 950 °С. После конечной осадки полуфабрикат фрезеровали и раскатывали до толщины 20 мм. Цилиндрические образцы под осадку диаметром 10 мм и высотой 15 мм вытачивали таким образом, чтобы ось образцов совпадала с направлением прокатки и располагалась в срединной части плиты.

Осадку цилиндрических образцов осуществляли на гидростатическом одноклонном прессе с максимальным усилием 25 тс в изотермических условиях при температуре 1010 °С со скоростью 2,5 с⁻¹. Время выдержки образцов при температуре осадки составило 90 мин, достигнутая степень деформации 70%. После окончания деформации образец извлекали из никелевого изотермического контейнера и закаливали в воде. Промежуток времени между окончанием деформации и моментом закалки составлял не более 10 с.

Исследование макроструктуры выполняли на инвертированном металлографическом микроскопе Olympus GX51 с составлением панорамных изображений в SIAMS 700. Изучение текстурного состояния проводили методом дифракции обратноотраженных электронов (EBSD) на электронном сканирующем микроскопе Verios 460 XHR. Количественный анализ и построение прямых и обратных полюсных фигур осуществляли с использованием программного обеспечения HKL Channel 5 (модули

Tango и Salsa). Исследование субзеренной и дислокационной структуры выполняли на просвечивающем электронном микроскопе Tescan G2 F20 S-TWIN с термополевым катодом типа Шоттки при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Результаты

После горячей осадки

Макроструктура образца сплава ВТИ-4 (рис. 1) после горячей осадки при температуре 1010 °С представлена тремя характерными зонами: верхняя и нижняя застойные зоны (I), зона интенсивной деформации в виде вырожденного «креста» деформации (II) и зона, образующаяся в результате вытеснения объема материала на периферию (III). Микроструктура центральной части «креста» деформации значительно отличается от структуры его боковых наклонных областей. В результате горячей деформации зерна в центральной части имеют вырожденную форму, наблюдаются ПЛД (рис. 2, а). Зерна в боковых областях «креста» деформации также значительно деформированы, однако сохраняют свои замкнутые границы (рис. 2, б), не вырождаясь в полосы. По этой причине следует отдельно выделять центральную область ПЛД как область с наиболее резкими изменениями структуры. Все дальнейшие результаты исследований и рассуждения в работе относятся к области ПЛД.

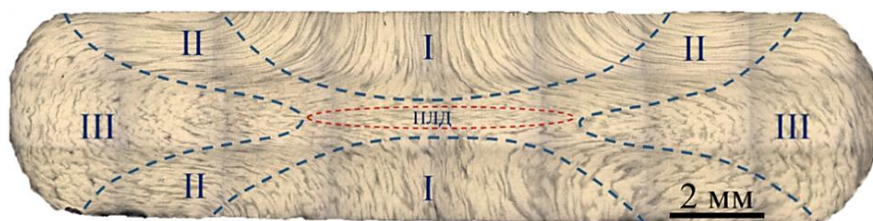


Рис. 1. Макроструктура осажденного образца сплава ВТИ-4 при температуре 1010 °С со скоростью 2,5 с⁻¹: I – застойные зоны; II – зоны интенсивной деформации в виде вырожденного «креста» деформации с центральной зоной полос локализованной деформации (ПЛД); III – периферийные зоны

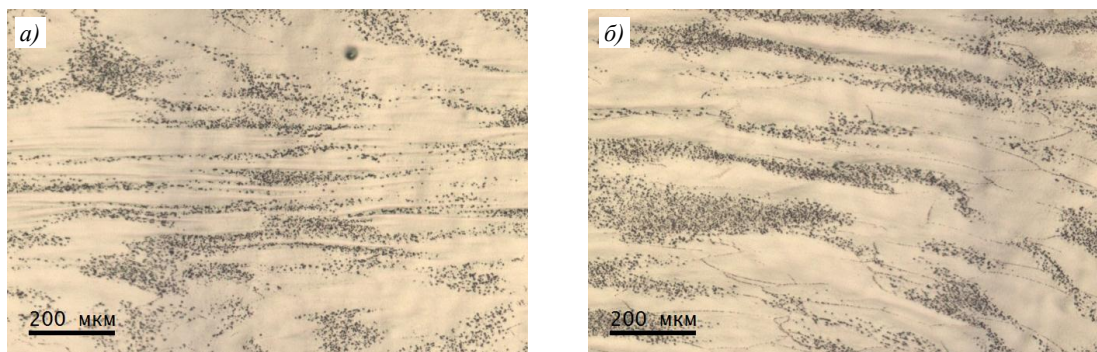


Рис. 2. Микроструктура центральной зоны полос локализованной деформации (а) и наклонных областей (б) «креста» деформации после осадки сплава ВТИ-4

После осадки при температуре 1010 °С в зоне ПЛД формируется аксиальная двухкомпонентная кристаллографическая текстура с направлениями $\langle 111 \rangle_\beta$ и $\langle 100 \rangle_\beta$, параллельными оси сжатия (рис. 3). Отчетливо видны полосы деформации двух различных ориентаций. Следует пояснить, что изображение структуры получено в произвольном радиальном направлении. Ориентационный контраст же показан в двух направлениях: на рис. 3, а кристаллографические направления соответствуют направлению сжатия, а на рис. 3, б – нормали к изображению. Толщина полос деформации составляет 3–13 мкм.

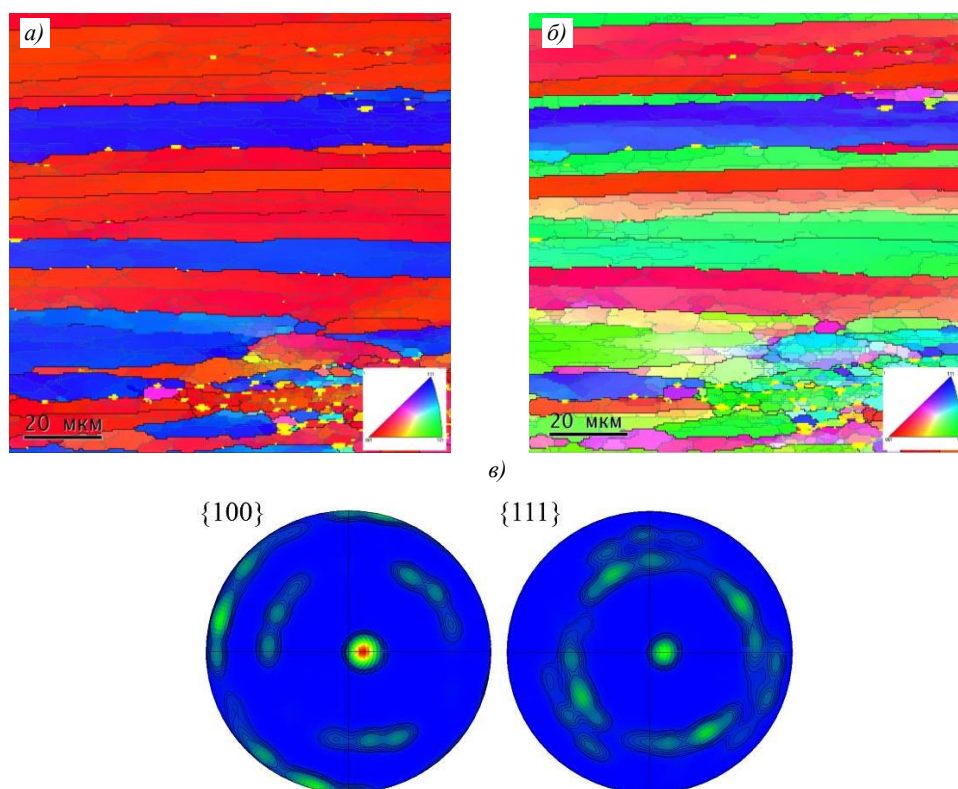


Рис. 3. Карты полос локализованной деформации (метод EBSD):
 а – кристаллографический контраст вдоль оси нагружения; б – кристаллографический контраст в радиальном направлении; в – полюсные фигуры $\{100\}$ и $\{111\}$ (нормаль вдоль оси нагружения)

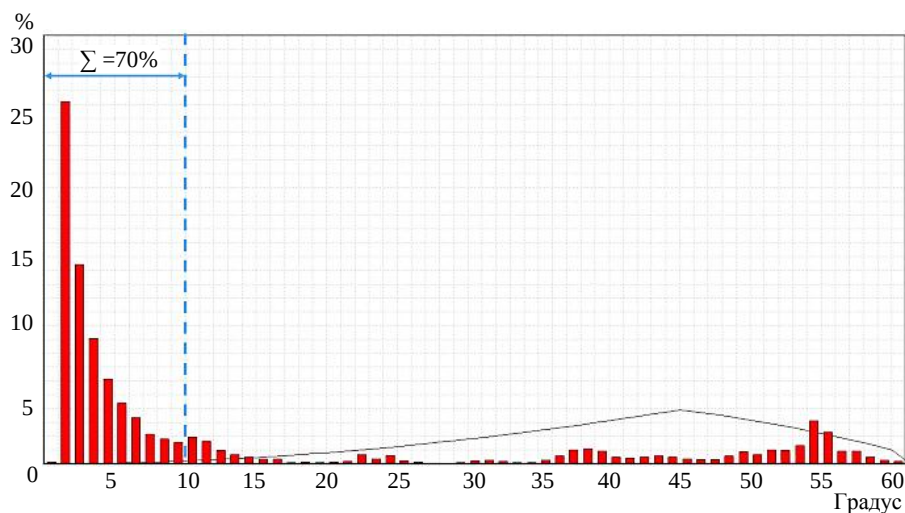


Рис. 4. Гистограмма распределения границ по угловой разориентации. Центральная зона полос локализованной деформации после горячей осадки сплава ВТИ-4 при температуре 1010 °С

В объеме ПЛД наблюдаются малоугловые границы (МУГ). Согласно гистограмме распределения, представленной на рис. 4, доля МУГ с разориентировкой до 10 градусов составляет 70% от всех границ. Кроме того, на гистограмме определяется локальный максимум в диапазоне 54–57 градусов, соответствующий углу разориентации между направлениями $\langle 100 \rangle_\beta$ и $\langle 111 \rangle_\beta$. Изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, выявляют развитую субзеренную структуру со средним

размером субзерен 2,5 мкм (рис. 5, а), объем которых характеризуется низкой дислокационной плотностью – отдельные дислокации различаются хорошо (рис. 5, б).

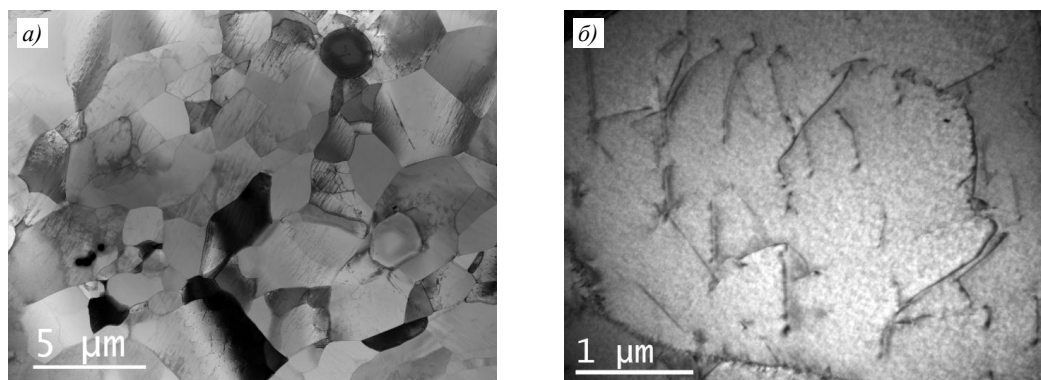


Рис. 5. Субзеренная (а) и дислокационная (б) структура после осадки сплава ВТИ-4 при температуре 1010 °С со скоростью 2,5 с⁻¹

Горячая осадка+отжиг

После отжига осаженных образцов сплава ВТИ-4 при температуре 1010 °С и различных выдержках (15, 30 и 180 мин) сохраняется аксиальная двухкомпонентная кристаллографическая текстура, полученная после горячей осадки (рис. 6). Наблюдается лишь увеличение ширины полос деформации при повышении времени выдержки. После 3 ч выдержки толщина некоторых полос деформации достигает 130 мкм, что сопоставимо с исходным размером зерна 140 мкм. В радиальном направлении кристаллографическая ориентация произвольна, так же как и после горячей осадки. На гистограммах распределения углов разориентировки межзеренных границ (рис. 7) выявлено снижение доли МУГ с 77 до 58% при увеличении времени выдержки с 15 мин до 3 ч. Кроме того, в распределении сохраняется локальный максимум при 54–57 градусах, характеризующий повышенную долю высокоугловых границ между зернами с ориентациями $\langle 100 \rangle_\beta$ и $\langle 111 \rangle_\beta$.

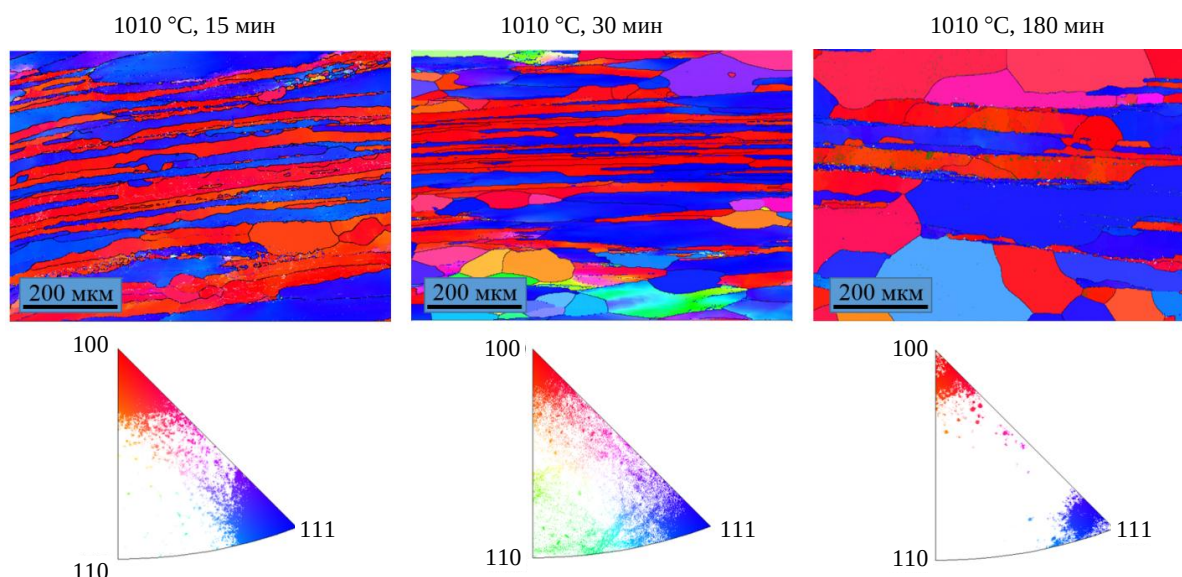


Рис. 6. Карты и обратные полюсные фигуры зон локализованной деформации (метод EBSD) после отжига осаженных образцов сплава ВТИ-4 при температуре 1010 °С и различной выдержке

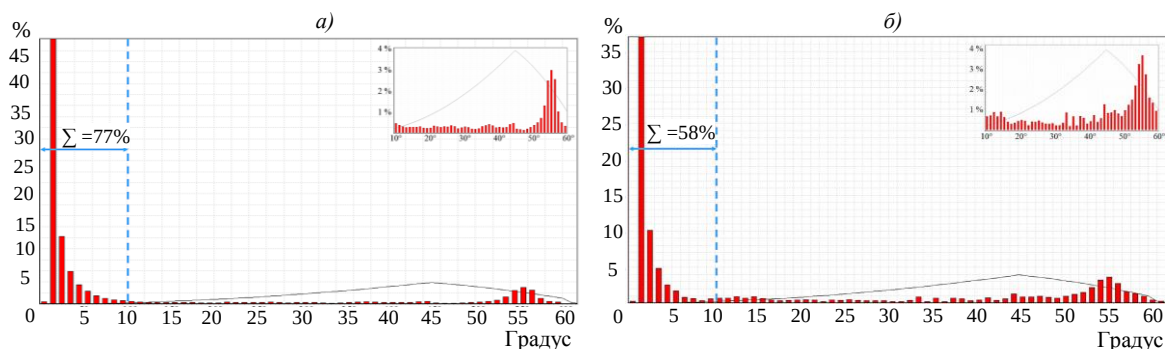


Рис. 7. Гистограммы распределения границ по угловой разориентации (во вставках те же диаграммы в диапазоне 10–60 градусов). Центральная зона полос локализованной деформации после горячей осадки и отжига сплава ВТИ-4 при температуре 1010 °С и выдержке 15 (а) и 180 (б) мин

Обсуждение результатов

Известно [20], что образование «креста» деформации во время осадки вызвано двумя основными факторами: геометрическим размером образца и повышенным трением между торцами осаживаемого образца и сдавливающим инструментом. Формирование же центральной зоны локализованной деформации происходит за счет интенсивного развития процесса разупрочнения, вызванного локальным разогревом материала. В работе [21] показано, что локализация разогрева в центральной части образца вызвана неоднородным распределением гидростатического давления при горячей осадке. Центральная часть осаживаемого образца характеризуется повышенными значениями гидростатического давления (~400 МПа), приводящего к разогреву материала [22]. Сочетание деформационного нагрева, вызванного интенсивным пластическим течением материала в области «креста» деформации, и нагрева за счет гидростатического давления приводит к резкому термическому разупрочнению центральной части образца и еще большей локализации деформации.

Следует также отметить, что образующееся тепло не успевает рассеиваться из-за сравнительно высокой скорости деформации ($2,5 \text{ с}^{-1}$). Весь процесс осадки до 70% относительной деформации проходит за 0,3 с. Часть тепловой энергии идет на внутреннее превращение, растворение интерметаллидной фазы или процесс динамического возврата, направленного на снижение плотности дислокаций в объеме субзерен. По этой причине в зоне локализации деформации образцов, осажженных на 70%, не наблюдается повышенной плотности дислокаций, как, например, после холодной деформации, когда процессы динамического возврата идут не так интенсивно. Существенный вклад в снижение конечной плотности дислокаций вносит и промежуток времени (~10 с) между окончанием осадки и закалкой в воде, в течение которого происходит статический возврат за счет накопленного тепла и остаточной деформации. Следует отметить, что условия охлаждения поковок из титановых сплавов после деформации являются критически важным параметром для получения необходимого типа структуры. Скорость охлаждения влияет как на размеры фазы, выделяющейся при охлаждении (например, α -фазы в традиционных $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавах), так и на возможность образования при дальнейшей термической обработке глобулярной интерметаллидной фазы. Низкая скорость охлаждения приводит не только к огрублению структуры, но и к значительному разупрочнению и устранению необходимого наклепа. Данная проблема особенно актуальна для крупногабаритных поковок, у которых поддержание нужной скорости охлаждения по всему объему представляет сложную технологическую задачу.

Аксиальная двухкомпонентная текстура $\{100\}_\beta$ и $\{111\}_\beta$ зоны ПЛД после горячей осадки характерна для ОЦК-металлов при горячей осадке [23]. В данном случае, за исключением значительного разупрочнения, никаких отличительных особенностей текстурообразования зоны ПЛД не наблюдается. Каждая полоса деформации представляет собой одно сильно деформированное зерно. Ширина полос деформации при равной скорости и температуре деформации определяется исходным размером зерна.

Основные различия между центральной зоной локализации деформации и наклонными частями «креста» деформации, также имеющими высокие значения пластической деформации, проявляются при последующем рекристаллизационном отжиге. Важно сразу отметить, что операция рекристаллизационного отжига для титановых интерметаллидных орто-сплавов осуществляется только с целью проведения дальнейшей деформации. При последующей термической обработке рекристаллизационный отжиг не применяют по двум причинам: необходимо сохранить полученный наклеп для образования глобулярной орто-фазы и не допустить роста β -зерна.

При рекристаллизационном отжиге в зоне локализованной деформации, в отличие от остального объема осаженного образца, не образуются зародыши новых зерен и не происходит смена текстурного состояния. Даже после 3 ч отжига при температуре 1010 °С сохраняется аксиальная двухкомпонентная текстура $\{100\}_\beta$ и $\{111\}_\beta$, полученная при горячей осадке. Причиной такого поведения является отсутствие движущей силы рекристаллизации, а именно повышенной плотности дислокаций. Как показано на рис. 5, б, после деформации отмечается низкая плотность дислокаций, недостаточная для развития первых стадий рекристаллизации. Однако наблюдаемое уширение полос локализованной деформации свидетельствует о прохождении собирательной стадии рекристаллизации, в том числе за счет зерен переходной области между застойной и центральными зонами. Уменьшение доли МУГ на гистограммах распределения с увеличением времени выдержки свидетельствует как о еще большем уменьшении плотности дислокаций и снижении микроискажений, так и о росте субзерен.

Возвращаясь к вопросу о разделении понятий «креста» деформации и области локализации деформации, а также причин их образования, следует привести макроструктуру образца после рекристаллизационного отжига (рис. 8). В действительности наличие «креста» деформации никак не выявляется на структуре уже после отжига в течение 30 мин. За исключением центральной зоны ПЛД, зерна во всех остальных частях образца имеют одинаковый размер и равноосную форму. В центральной же зоне остаются полосы деформации.

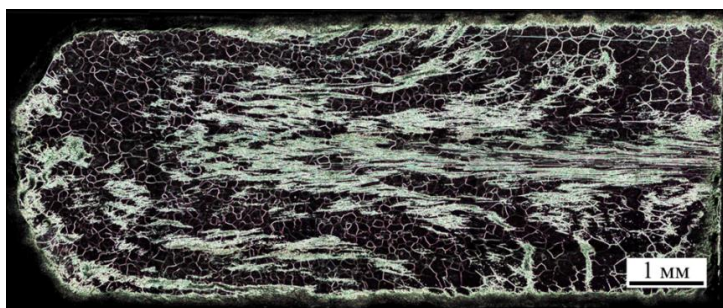


Рис. 8. Макроструктура осаженного образца сплава ВТИ-4 (темное поле) после отжига при температуре 1010 °С в течение 30 мин

Различия в поведении зеренной структуры при отжиге в этих двух областях обусловлены остаточным наклепом. Очевидно, что центральная область локализации деформации во время горячей деформации значительно разупрочняется, в то время как

в наклонных частях «креста» деформации уровень наклепа сохраняется благодаря не столь большому разогреву этих областей по сравнению с центральной зоной. Следует также отметить, что наблюдаемые темные строчки глобулярной α_2 -фазы, повторяющие линии течения материала при горячей осадке, остаются и после отжига ввиду того, что температура отжига соответствует двухфазной области $\alpha_2+\beta$.

Таким образом, можно выделить два основных отличия в структуре «креста» деформации от центральной зоны ПЛД: во-первых, вырождение зерен до полос деформации, а во-вторых, низкая плотность дислокаций, не соответствующая значениям деформации в этой области.

Заключения

Изучены особенности образования зон ПЛД в интерметаллидном титановом сплаве ВТИ-4 при горячей осадке и их изменение при последующем рекристаллизационном отжиге. Показано, что зоны локализованной деформации характеризуются вырождением формы зерен в полосы деформации и пониженной плотностью дислокаций. Формирование такого состояния твердого раствора обусловлено ускоренными процессами возврата, как динамического, так и статического, после окончания горячей осадки.

Установлено, что рекристаллизационный отжиг при температуре 1010 °С ($(\alpha_2+\beta)$ -область) не восстанавливает структуру зерна до равноосной и не устраняет аксиальную текстуру осадки $\{100\}_\beta$ и $\{111\}_\beta$ даже после выдержки в течение 3 ч. При этом в остальных областях «креста» деформации рекристаллизация проходит в полном объеме, устраняя структурные признаки деформированного состояния. Приведенные в работе наблюдения позволяют четко разграничить причины образования «креста» деформации и зоны локализации деформации, несмотря на их пересечение между собой. Основным фактором образования центральной области локализации при горячей осадке сплава ВТИ-4 являются интенсивный разогрев и последующее термическое разупрочнение, не позволяющее в последующем реализовать механизм рекристаллизации.

Библиографический список

1. Banerjee D., Gogia A.K., Nandi T.K., Joshi V.A. A new ordered orthorhombic phase in a $\text{Ti}_3\text{Al-Nb}$ alloy // *Acta Metallurgica*. 1988. Vol. 36. No. 4. P. 871–882.
2. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. №1 (58). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11.
3. Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Лукина Е.А., Новак А.В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
4. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы $\text{Ti-Al-Sn-Zr-Si-}\beta$ -стабилизаторы // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. №1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
5. Путырский С.В., Яковлев А.Л., Ночовная Н.А., Крохина В.А. Исследование влияния различных режимов термической обработки на свойства полуфабрикатов и сварных соединений из сплава ВТ22М // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №1 (54). С. 3–10. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-3-10.
6. Каблов Е.Н., Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Давыдова Е.А. Исследование структурно-фазовых превращений в псевдо- β -титановых сплавах и влияния скорости охлаждения с температуры гомогенизации на структуру и свойства сплава ВТ47. Часть 1 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2020. №6–7 (89). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-67-3-10.

7. Baeslack W.A., Broderick T. Effect of cooling rate on the structure and hardness of a Ti–26 at. % Al–10 at. % Nb–3 at. % V–1 at. % Mo Titanium Aluminide // *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1990. Vol. 24. P. 319–324.
8. Huang Y., Liu Y., Li C. et al. Microstructure evolution and phase transformations in Ti–22Al–25Nb alloys tailored by super-transus solution treatment // *Vacuum*. 2019. Vol. 161. P. 209–219.
9. Wright T.W. The physics and mathematics of adiabatic shear bands. Cambridge: University Press, 2002. 240 p.
10. Yang J., Wang G., Jiao X., Li X., Yang C. Hot deformation behavior and microstructural evolution of Ti–22Al–25Nb–1,0B alloy prepared by elemental powder metallurgy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 695. P. 1038–1044.
11. Bobbili R., Madhu V. Physically-based constitutive model for flow behavior of a Ti–22Al–25Nb alloy at high strain rates // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 762. P. 842–848.
12. Li A.B., Huang L.J., Meng Q.Y. et al. Hot working of Ti–6Al–3Mo–2Zr–0,3Si alloy with lamellar $\alpha+\beta$ starting structure using processing map // *Materials and Design*. 2009. Vol. 30. P. 1625–1631.
13. Хомская И.В., Зельдович В.И., Хейфец А.Э., Литвинов Б.В. Эффекты локализации деформации и массопереноса в сходящихся ударных волнах // *Известия РАН. Сер.: Физическая*. 2012. Т. 76. №11. С. 1364–1369.
14. Беликова А.Ф., Буракова С.Н., Петров Е.В. Локализация деформации при динамических нагрузках // *Журнал технической физики*. 2013. Т. 83. Вып. 8. С. 68–75.
15. Беликова А.Ф., Буракова С.Н., Гордополов Ю.А., Сайков И.В. Природа образования полос локализованной деформации при динамических нагрузках // *Вестник ТГУ*. 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 908–909.
16. He L., Su H., Xu J., Zhang L. Study on dynamic chip formation mechanisms of Ti_2AlNb intermetallic alloy // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2017. Vol. 92. P. 4415–4428.
17. Jo M.C., Kim S., Suh D.W. et al. Effect of tempering conditions on adiabatic shear banding during dynamic compression and ballistic impact tests of ultra-high-strength armor steel // *Materials Science & Engineering A*. 2020. Vol. 792. Art. 139818.
18. Lin P., Tang T., Chi C. et al. Dynamic globularization behavior of O-phase lamellae in Ti–22Al–25Nb (at. %) alloy during deformation at elevated temperatures // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2018. Vol. 47 (2). P. 416–422.
19. Yang J., Wang G., Jiao X. et al. High-temperature deformation behavior of the extruded Ti–22Al–25Nb alloy fabricated by powder metallurgy // *Materials Characterization*. 2018. Vol. 137. P. 170–179.
20. Охрименко Я.М., Тюрин В.А. Теория процессовковки: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1977. 295 с.
21. Автаев В.В., Гриневиц Д.В., Заводов А.В. Моделирование горячей осадки интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 в условиях высокоскоростного нагружения // *Материаловедение*. 2020. №12. С. 10–16.
22. Krawczynska A.T., Gierlotka S., Suchecki P. et al. Recrystallization and grain growth of a nano/ultrafine structured austenitic stainless steel during annealing under high hydrostatic pressure // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. P. 11823–11836.
23. Вишняков Я.Д. Теория образования текстур в металлах и сплавах. М.: Наука, 1979. 343 с.

УДК 677.53

Д.П. Фарафонов¹, М.М. Серов², А.Ю. Патрушев¹,
Н.Е. Лещев¹, А.С. Ярошенко¹

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА ДЛЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-23-34

Представлены результаты работ, проводимых во ФГУП «ВИАМ» в рамках нового материаловедческого направления – металлургия металлических волокон. Проведение таких работ стало возможно благодаря разработке метода получения металлических волокон, получившего название «метод экстракции висящей капли расплава» (ЭВКР). Данный метод является высокопроизводительным и позволяет получать волокна практически из любых материалов. Проведенные исследования показали возможность повышения эксплуатационных и экологических характеристик современных и перспективных двигателей благодаря внедрению новых классов материалов на основе металлических волокон.

Ключевые слова: волокно, закалка расплава, жаропрочные сплавы, уплотнительные материалы, пористо-волокнистые материалы, звукопоглощающие материалы, щеточные уплотнения.

D.P. Farafonov¹, M.M. Serov², A.Yu. Patrushev¹,
N.E. Leshchev¹, A.S. Yaroshenko¹

METAL FIBERS FOR NEW AIRCRAFT ENGINE MATERIALS

Presents the results of work carried out at the Federal state unitary enterprise «VIAM» in the framework of a new material science direction – metallurgy of metal fibers. This work was made possible by the development of a method for producing metal fibers called the hanging melt drop extraction method (EUCR). This method is high-performance and allows you to obtain fibers from almost any material. Research has shown that it is possible to improve the performance and environmental characteristics of modern and advanced engines by introducing new classes of materials based on metal fibers.

Keywords: fiber, melt quenching, heat-resistant alloys, sealing materials, porous-fiber materials, sound-absorbing materials, brush seals.

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 авиационный институт (национальный исследовательский университет)» [Federal State Budgetary Educational Institution «Moscow Aviation Institution» National Research University]; e-mail: mai@mai.ru

Введение

Металлические волокна и материалы на их основе получили широкое распространение в современной технике. Они применяются для изготовления: фильтров очистки жидкостей и газов от взвешенных частиц; носителей катализаторов, дросселей, пористых электродов химических источников тока; электропроводных, экранирующих,

теплозащитных и фрикционных материалов; армирующих элементов композиционных материалов; демпферов механических и звуковых колебаний. В этих областях применение волокон приводит к повышению эксплуатационных свойств материалов, позволяет добиться экономии энергии и материалов, поэтому их потребление постоянно растет [1].

Началом разработок в области металлургии волокон можно считать 1948 год, когда впервые были изготовлены фильтры большой пористости из дискретных волокон коррозионностойких металлов. В 1955 г. американская фирма Armor Research Foundation разработала технологию изготовления из волокон на металлической основе материалов, подобных бумаге и войлоку, благодаря чему открылись совершенно новые возможности использования материалов из волокон на металлической основе в промышленности. Основными преимуществами обладающих высокой пористостью материалов из волокон на металлической основе перед материалами, получаемыми методами порошковой металлургии, является их более высокое значение отношения прочности к пластичности. Данные аспекты позволяют рассматривать материалы из волокон на металлической основе как весьма перспективные [2–5].

Появление новых прогрессивных методов получения волокон на основе металлов вытягиванием из расплава, разновидностью которых является метод экстракции висящей капли расплава (ЭВКР), позволило создать во ФГУП «ВИАМ» новое материаловедческое направление, в рамках которого разработаны принципиально новые материалы на основе металлических волокон для перспективных авиационных двигателей, обладающих рядом уникальных свойств. Применение материалов на основе металлических волокон позволит заметно улучшить технические и экологические характеристики авиационных двигателей.

Материалы и методы

Создать перспективные материалы из металлических волокон, обладающие повышенными эксплуатационными характеристиками, позволила разработка метода ЭВКР с вращающимся теплоприемником, который применяется для получения волокон на металлической основе.

Метод ЭВКР разработан в «Научном центре порошкового материаловедения» (г. Пермь) и МГТУ им. К.Э. Циолковского в начале 1990-х гг. Отличительной особенностью данного метода является применение бестигельной плавки, что позволяет применять в качестве исходного сырья для получения волокон практически любой материал (тугоплавкие, химически активные металлы; жаростойкие металлы; коррозионностойкие и труднодеформируемые стали и сплавы).

В настоящее время метод ЭВКР реализован на базе ФГУП «ВИАМ» и ФГБОУ ВО «МАИ». Суть этого метода заключается в следующем: образование висящей капли расплава происходит путем плавления нижнего торца вертикально расположенного стрежня, с данной каплей контактирует кромка водоохлаждаемого диска, затвердевание расплава происходит непосредственно в зоне контакта капли и диска, посредством вращения диска происходит вынос затвердевшего материала с последующим его сбросом с диска под действием центробежных сил.

Установка ЭВКР-ЭЛУ с электронно-лучевым нагревом, обеспечивающим температуру плавления $>2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, разработана для исследования процесса получения непрерывных волокон на металлической основе и волокон из неорганических материалов. Эта установка расположена на территории ФГБОУ ВО «МАИ». Конструкция установки предусматривает возможность крепления узла смотки волокна. Для увеличения производительности спроектирована и создана экспериментальная установка для изготовления волокон из нескольких прутков одновременно. Плавление заготовки осуществляется излучением от электрического нагревателя сопротивления. Экспериментальная установка ЭВКР-РН расположена на территории ФГУП «ВИАМ». Механизм подачи

прутков позволяет вводить в зону плавления до трех прутков. На установке получены волокна из материалов с температурой плавления до 1700 °С.

Применение данного метода позволило разработать новый класс истираемых уплотнительных материалов из дискретных металлических волокон для проточной части ГТД, высокотемпературные звукопоглощающие материалы на основе длинномерных волокон, а также провести поисковые работы в области создания волокон для последующего их применения в щеточных уплотнениях.

Необходимость создания нового класса истираемых уплотнительных материалов для проточной части ГТД вызвана требованиями к двигателям по уменьшению удельного расхода топлива и повышению их КПД. Одним из путей решения проблемы повышения КПД (в частности экономичности и надежности двигателя) является уменьшение зазоров между статорными и ответными роторными деталями в его проточной части, позволяющее снизить утечку горячих газов. Для уменьшения таких зазоров применяют уплотнительные материалы, которые позволяют сохранить, а иногда и уменьшить удельный расход топлива и повысить КПД двигателя [6–10].

В настоящее время наиболее распространенными уплотнительными материалами в компрессорах и турбинах ГТД являются металлические конструкции на основе сот и газотермические покрытия, изготавливаемые газопламенным или плазменным напылением композиционных порошков или гранул. Сотовые металлические конструкции, изготавливаемые из тонких металлических лент, работоспособны при температурах до 1100 °С, позволяют существенно уменьшить величину радиальных зазоров, так как они допускают скольжение периферийных торцов рабочих лопаток по сотам за счет значительно (до 10 раз) меньшей площади поверхности металлического контакта по сравнению с гладким уплотнением. Однако установлено, что сотовые уплотнения вызывают дополнительные концевые потери в рабочем колесе, которые обусловлены главным образом пульсациями давления газа в ячейках уплотнения, а также во время их эксплуатации часто происходит прогорание ячеек сот и их смятие при работе турбины в тяжелых условиях (взлет, посадка, турбулентность). Гладкие материалы наносят на статорные детали газотермическими методами, данные материалы представляют собой композиции, имеющие в своем составе металлы (Ni, Al и др.) с наполнителем в виде графита или нитрида бора, который в таких материалах выступает в виде мягкой смазки. Проблемой применения данных материалов является их недостаточная газоабразивная стойкость, из-за чего их невозможно сделать более «мягкими», что во время контакта лопатки с таким уплотнением приводит к износу кончика лопатки.

Проведенные в России и за рубежом опытные работы и анализ научнотехнической литературы по разработке и применению перспективных видов новых уплотнительных материалов показали, что наибольшую истираемость демонстрируют материалы на основе металлических волокон, обладающие повышенной пористостью (>70%). Формирование данных уплотнений происходит путем прессования и спекания металлических волокон, а сами металлические волокна обеспечивают необходимую прочность и эрозионную стойкость при пористости >(80–85)% [11–16].

Перспективными материалами для применения в качестве звукопоглощающих конструкций (ЗПК) являются пористо-волокнистые металлические материалы (ПВММ), они обладают эффективными поглощающими свойствами, практически не зависящими от уровня звукового давления в потоке, и обеспечивают уменьшение шума в широком диапазоне частот. Такие материалы имеют высокие характеристики температурной стойкости, пожаробезопасности, грибостойкости и мало абсорбируют различные жидкости. Современные ЗПК состоят из листа с отверстиями и расположенной за ним воздушной полостью, которая заполнена сотами. Данные ЗПК имеют акустическую эффективность в низком диапазоне частот (одна октава), тогда как ПВММ обеспечивают объемное поглощение звука в более широком диапазоне частот. Основная

проблема при создании ЗПК состоит в подборе материала для ПВММ, обеспечивающего поглощение звука в широком диапазоне частот. Во время выбора материала для ПВММ также следует обращать внимание на ограничения по массе и на эксплуатационные характеристики, такие как температура эксплуатации, прочность, коррозионная стойкость, пожаробезопасность и др. [17–20].

Еще одним направлением в области поисковых научно-исследовательских работ стало создание совместно с МАИ перспективных щеточных уплотнений из металлических волокон. Данные уплотнения пока не нашли широкого применения в отечественных двигательных установках летательных аппаратов, однако они широко используются в зарубежных двигателях – как авиационных, так и конвертированных. Щеточные уплотнения сочетают преимущества и недостатки контактных и лабиринтных уплотнений. Так, при больших значениях окружных скоростей и необходимости обеспечения значительного ресурса используются лабиринтные уплотнения (их герметичность напрямую зависит от величины зазора); при сравнительно умеренных окружных скоростях используются контактные уплотнения, которые обеспечивают практически нулевой уровень утечки рабочего газа.

Щеточные уплотнения изготавливают из металлической проволоки или металлических волокон (углеволокон), которые устанавливают с наклоном в сторону вращения между двух пластин разного диаметра. Сдерживающим фактором для применения щеточных уплотнений в двигателях летательных аппаратов в России является опасность повреждения подшипников отломившимися в течение работы проволочками, а также коксование при попадании масла на щетку. Основные требования при подборе материала для изготовления щеточных уплотнений:

- сохранение упругости и прочности в интервале температур 550–750 °С;
- стойкость к окислению при указанных температурах;
- малый износ при работе в составе двигателя.

Для оценки эксплуатационных свойств разрабатываемых материалов применяли лабораторную методику ММ 1.595-3-147–2002, включающую определение жаростойкости, термостойкости, стойкости к газоабразивному износу и оценку истираемости при моделировании процесса контактного взаимодействия материала с торцами рабочих лопаток. Проведение натурных испытаний уплотнительных материалов в составе технологического двигателя стало возможным благодаря результатам лабораторных исследований.

Исследование акустических характеристик звукопоглощающих материалов проводили на акустическом интерферометре и стенде У-96Т в диапазоне частот 800–10000 Гц при уровне звукового давления от 110 до 150 дБ, т. е. в условиях, близких к существующим в натурных каналах турбореактивных двигателей.

Результаты и обсуждение

Важным показателем эффективности при разработке уплотнительных материалов является величина их истираемости (характеризующаяся соотношением износов уплотнения и лопатки), которую можно оценить по результатам испытаний образцов на врезание по ММ 1.595-3-147–2002 при контактном взаимодействии уплотнения и вращающегося образца, имитирующего кончик лопатки. Испытания проводят на высокоскоростной машине трения при сближении образцов на расстояние 1 мм. Серийные уплотнительные материалы, используемые в интервале температур от 600 до 1100 °С, имеют соотношения износов от 2:1 до 4:1, тогда как разработанные уплотнительные материалы из волокон сплавов с повышенной жаростойкостью имеют очень высокую истираемость, составляющую 10:1 и более, при достаточно малой плотности $\leq 1,8 \text{ г/см}^3$ и повышенной пористости. Внешний вид таких уплотнений в составе деталей двигателя представлен на рис. 1.



Рис. 1. Детали авиационного двигателя с истираемым уплотнительным материалом из волокон системы Fe(Ni)–Cr–Al–Y

Работы по оптимизации составов для получения из них металлических волокон с целью последующего их применения в качестве уплотнительных материалов ГТД проводятся во ФГУП «ВИАМ» на протяжении последних нескольких лет. Главной задачей этих исследований является повышение рабочей температуры (жаростойкости и термостойкости) уплотнительных материалов, изготавливаемых из волокон на металлической основе, при сохранении заданного уровня механических свойств. Анализ научно-технической литературы и опытные работы показали, что оптимальными свойствами для производства уплотнительных материалов, изготавливаемых из волокон на металлической основе, обладают сплавы систем Ni–Cr–Al, Ni–Cr–Al–Y, Fe(Ni)–Cr–Al–Y, однако ограничительным фактором являются рабочие температуры уплотнительных материалов из данных сплавов, составляющие от 700 до 900 °С, что ограничивает их применение в современных и перспективных двигателях. Для решения данной проблемы необходимо повышать жаростойкость и термостойкость волокон на металлической основе, из которых изготавливают уплотнительные материалы, для чего на поверхность волокна возможно нанесение защитного покрытия (например, покрытия на основе системы SiC–SiO₂), что позволяет увеличить температуру работы данных уплотнений до 1000 °С. Однако нанесение данного покрытия приводит к уменьшению истираемости уплотнительного материала, что вызывает износ торцов лопаток турбины, поэтому дальнейшие исследования проводили в области подбора новых составов волокон на металлической основе. Сплавы на основе интерметаллида алюминия Ni₃Al являются перспективными в данном случае. Для изготовления уплотнительных материалов могут также использоваться волокна на металлической основе из сплава ВКНА-4У и опытного сплава системы Ni–Al–Co–Re–Ti, которые обладают удовлетворительным сочетанием жаростойкости и пластичности.

Последующие работы, связанные с повышением рабочих температур данного класса уплотнений, проводили путем введения легирующих элементов в сплавы систем Ni–Al, Ni–Cr–Al и Fe–Cr–Al. Так, установлено, что введение в состав данных систем платины и иридия позволяет поднять максимальную температуру эксплуатации до 1200 °С, что в свою очередь позволит применять данные материалы в турбинах перспективных ГТД.

Сплавы на основе металлов платиновой группы имеют исключительную стойкость к воздействию окружающей среды при сверхвысоких температурах, однако их использование малоцелесообразно с экономической точки зрения для получения волокон

на металлической основе и серийного производства истираемого уплотнительного материала для ГТД при наличии других возможных решений. Наибольший интерес с технической и экономической точек зрения представляют жаростойкие сплавы, легированные небольшим количеством металлов платиновой группы (до 15% (атомн.)). Это жаропрочные сплавы на основе никеля, сплавы систем Co–Cr–Al и Fe–Cr–Al с содержанием платины и других металлов платиновой группы от 0,5 до 20% (атомн.) [21, 22].

Из сплавов систем Fe–Cr–Al и Ni–Cr–Al, дополнительно легированных платиной и иридием, методом ЭВКР совместно с МАТИ изготовлены волокна средней толщины 40–60 мкм, которые получали из заготовок диаметром 12–13 мм, изготовленных из пальчиковых заготовок, полученных из слитков, выплавляемых в вакуумной индукционной печи. Исследования жаростойкости проводили путем оценки изменения массы образцов волокон после их выдержки при температуре 1100 °С в течение 100 ч в воздушной атмосфере, полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Изменение массы экспериментальных образцов волокон
после их выдержки при температуре 1100 °С в течение 100 ч**

Система сплава	Δm , г	Δm , %
Ni–Cr–Al–Pt–Hf	0,070	4,8
Ni–Cr–Al–Pt–Ir–Hf	0,064	4,3
Fe–Cr–Al–Pt	0,470	32,5
Fe–Cr–Al–Y	0,640	45,1

Исследования показали, что наибольшей невосприимчивостью к окислению под действием высоких температур характеризуются волокна из жаропрочных никелевых систем с добавлением платины.

В табл. 2 представлены некоторые технологические параметры серийных уплотнений и нового класса уплотнений на основе металлических волокон.

Таблица 2

Эксплуатационные характеристики уплотнительных материалов проточной части ГТД

Свойства	Серийные уплотнительные материалы			Материалы из волокон систем				
	АНБ	УВС-2П	Пористый керамический материал типа RT-180	Ni–Cr– –Al–Y	Fe–Cr– –Al–Y	Fe–Cr– –Al–Y с защитным покрытием	Ni–Al– –Co– –Re–Ti	Ni–Cr– –Al–Pt
Рабочая температура, °С	≤450	≤700	≤1200	≤800	≤900	≤1100	≤1100	≤1200
Эрозионная стойкость	~550	~700	~500	≥1000				
Истираемость	5:1	3:1	1:1	≥10:1		≥5:1	≥5:1	≥5:1

Оценка эксплуатационных характеристик уплотнений на основе волокон системы Fe–Cr–Al–Y в составе турбины технологического двигателя показала, что данный класс уплотнений обладает повышенным уровнем эксплуатационных характеристик.

Для изготовления высокопористых конструкций, предназначенных для применения в ЗПК, в частности при получении волокон на металлической основе, использовали сплавы X20H80 и X23Ю5, которые являются жаростойкими, что привело к увеличению температурной стабильности данных ЗПК. Плотность – одна из важнейших характеристик при создании материалов для ЗПК [23, 24]. Расширенный диапазон частот глушения звука и низкая плотность ЗПК из волокон сплавов нихром (X20H80)

и фехраль (X23Ю5) стали возможны благодаря применению метода ЭВКР, который позволяет изготавливать длинномерные волокна с последующим формованием полотна, соединение которого происходит после сброса волокна с кромки теплопринимающего диска. Волокнистая структура, отличающаяся равномерностью, достигается путем подбора параметров процесса получения волокна, являющихся оптимальными для данного материала, а механическая прочность, позволяющая проводить механическую обработку, достигается благодаря сплавлению волокон и их сцепке в результате перегиба. Структура ПВММ из сплава X23Ю5 представлена на рис. 2.

Исследования акустических параметров, разработанных ЗПК, проводили путем сравнения доли звуковой энергии, преодолевшей данный материал и оставшейся в нем, сравнительно с общей энергией звуковой волны. Полученные зависимости коэффициентов звукопоглощения образцов ЗПК трех типов на основе ПВММ из волокон нихрома от частоты звуковых колебаний представлены на рис. 3.



Рис. 2. Пористо-волоknистый металлический материал из сплава X23Ю5, полученный методом экстракции висающей капли расплава, и его структура

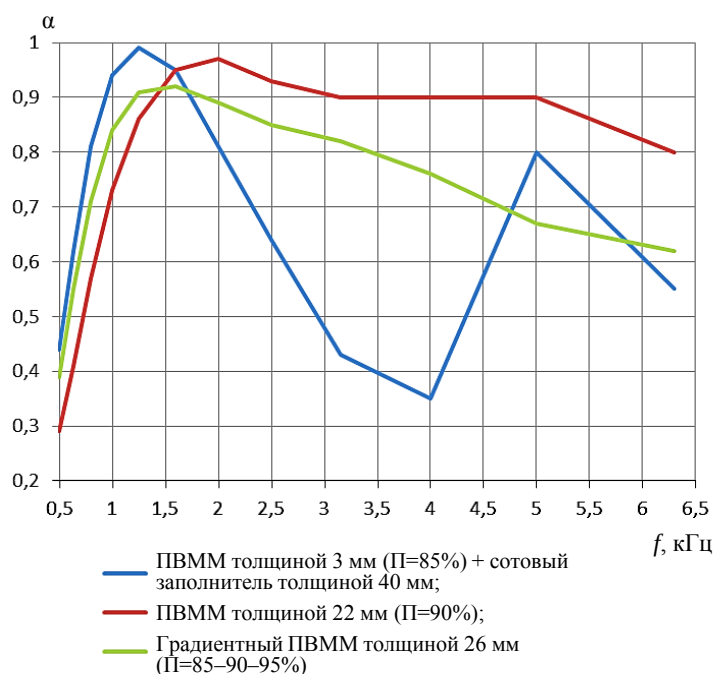


Рис. 3. Зависимость коэффициента звукопоглощения (α) образцов звукопоглощающих конструкций трех типов (Π – пористость) на основе пористо-волоknистого металлического материала (ПВММ) из волокон нихрома от частоты звуковых колебаний (f)

Для измерения коэффициента звукопоглощения (α) использовали интерферометр. Исследования показали, что при применении в ЗПК ПВММ происходит увеличение их широкополосности по сравнению с ЗПК, действие которых основано на резонансе, а на частотах $f > 1,6$ кГц происходит увеличение равномерности спектра поглощения.

Низкоплотные ПВММ из сплава фехраль сохраняют свою температурную стабильность до значений температуры 700 °С и более. Испытания на стойкость к высокотемпературной коррозии показали, что привес образцов данного ПВММ не превышает 1,1% при продолжительности выдержки 100 ч и температуре выдержки 700 °С.

Замеры акустических характеристик проводили в НИМК ФГУП «ЦАГИ» (коэффициент звукопоглощения α и импеданс $\text{Re}(Z)$ и $\text{Im}(Z)$) для образцов, вырезанных из матов с различной плотностью. Испытания выполнены на интерферометре с высоким уровнем акустического давления в диапазоне частот 500–5000 Гц при нормальном падении на слой образца звуковых волн в виде белого шума со звуковым давлением, составляющим $L \approx 120$ дБ. Значения коэффициента звукопоглощения α в различных частотных диапазонах для образцов толщиной 20 мм представлены в табл. 3.

Таблица 3

Акустические характеристики образцов из пористо-волокнутого металлического материала толщиной 20 мм из волокон сплава системы Fe–Cr–Al

Условный номер образца	Плотность, г/см ³	Коэффициент звукопоглощения α	Частотный диапазон Δf , кГц
1	0,2	0,5–0,6	3–5
2		0,4–0,5	3–5
3		0,4–0,5	2,8–5
4	0,3	0,6–0,7	2,8–5
5		0,5–0,6	2,6–5
6		0,5–0,6	2,8–5
7	0,4	0,6–0,75	2,5–5
8		0,6–0,75	2,8–5
9		0,6–0,75	2,8–5

Видно, что образцы обеспечивают максимальное значение коэффициента звукопоглощения $\alpha \approx 0,5–0,7$ в зоне повышенных частот $f \approx 3–5$ кГц.

Третье направление исследований по применению волокон на металлической основе в авиационной промышленности, осуществляемых во ФГУП «ВИАМ» совместно с ФГБОУ ВПО «МАТИ» (ныне ФГБОУ ВО «МАИ») и АМНТК «Союз» в 1990 г., связано с созданием щеточных уплотнений между роторными и статорными деталями двигателя, эффективно работающих при окружной скорости в зоне контакта до 300 м/с и показателях температуры до 500 °С. Данные уплотнения в то время были призваны заменить лабиринтные уплотнения с целью снижения потерь рабочего тела в 2 раза и исключить заклинивание ротора.

Материал для изготовления щеточных уплотнений – стеллит (сверхтвёрдый сплав, основой которого являются кобальт и хром с добавлением вольфрама и/или молибдена), покрытие ротора – Al_2O_3 или Cr_2O_3 . Применение стеллита повышает упругость волокон (по сравнению с волокнами из нихрома), что позволяет лучше восстанавливать форму щеточного уплотнения и отслеживать неровности на поверхности ротора.

Наибольшее применение в щеточных уплотнениях нашли различные виды нихромов, но они не всегда удовлетворяют необходимым требованиям. Более высоким комплексом свойств обладают наплавочные материалы типа стеллитов (сплавы

системы Cr–Co), но из-за присутствия в их структуре большого количества карбидов и силицидов они обладают повышенной твердостью и из данных материалов практически невозможно получить тонкие волокна методами пластической деформации, а из-за структурных особенностей они очень хрупки. Поэтому для получения металлических волокон из стеллитов перспективны методы закалки расплава. Кроме того, высокие скорости охлаждения из расплава позволяют добиться повышения пластичности материала [25, 26].

В АМНТК «Союз» изготовлена опытная партия щеточных уплотнений на основе мерных волокон из жаростойких сплавов ЭП-578 и Х18Н10Т. Крепление мерных волокон к кольцу производилось путем перевязки проволокой, оплетки, сборки в трубчатую гильзу и последующей пайки.

Дальнейшие исследования показали, что основные трудности при создании щеточных уплотнений заключаются в создании оптимальной пары трения «торцы волокон–деталь ротора». В зависимости от интенсивности контакта происходит либо сваривание торцов волокон, либо износ детали ротора. Наиболее часто повторяющийся результат испытаний – это забивание щеточного уплотнения продуктами износа, в результате чего элементы теряют возможность упругого изгиба и уплотнение выходит из строя. Решить данную проблему позволило получение при помощи метода ЭВКР стеллитовых волокон диаметром 80–100 мкм с последующим использованием их в щеточных уплотнениях. Внешний вид щеточного уплотнения представлен на рис. 4.



Рис. 4. Опытное щеточное уплотнение, разработанное в АМНТК «Союз»

Проведенные стендовые испытания показали эффективность разработанных уплотнений при скорости вращения ротора в зоне контакта до 300 м/с и температуре до 500 °С. Применение щеточных уплотнений из волокон стеллита позволило уменьшить величину утечек рабочего тела в 2 раза и сохранить их стабильными в течение всего ресурса работы.

Заключения

Использование перспективного метода получения металлических волокон, получившего название «метод экстракции висящей капли расплава» (ЭВКР), позволило создать во ФГУП «ВИАМ» новое материаловедческое направление – металлургия металлических волокон. Главными преимуществами данного метода в отличие от традиционных методов получения волокон (например, шевингования, резания и вытягивания из расплавленного материала) является то, что метод ЭВКР обладает высокой производительностью,

позволяет получать материалы из сплавов с повышенной температурой плавления и из материалов, обладающих повышенной химической активностью, что достигается благодаря бесфильтровой плавке. При использовании данного метода возможно также получение материалов с микрокристаллической и даже аморфной структурой, что достигается сверхвысокими скоростями охлаждения за счет принудительного теплоотвода (10^6 K/c).

Повышение эксплуатационных характеристик авиационных ГТД является главной целью работ по внедрению в авиационную промышленность материалов на основе металлических волокон, проводимых во ФГУП «ВИАМ».

Первым направлением является создание перспективного класса материалов для применения их в виде истираемых уплотнений проточной части турбины и компрессора ГТД. В данных уплотнениях применяют волокна из сплавов на основе систем Ni–Al, Ni–Cr–Al и Fe–Cr–Al, обладающих повышенной жаростойкостью. Рабочая температура таких уплотнений может составлять до 1200 °C, они имеют также очень высокую истираемость, составляющую 10:1, при достаточно низкой плотности $\leq 1,8$ г/см³ и высокой пористости, что при их применении позволит существенно повысить КПД перспективных ГТД.

Пористо-волоконистые металлические материалы, применяемые в качестве гомогенного наполнителя звукопоглощающих конструкций, стали вторым направлением исследований в рамках материаловедческого направления – металлургия металлических волокон. Испытания показали, что сочетание свойств, присущее данным материалам, оптимально для их использования в составе звукопоглощающих конструкций авиационных ГТД. Преимущества данных ПВММ – это прочностные характеристики, отличающиеся высокими значениями; показатели пластичности, также являющиеся достаточно высокими; пористость, составляющая в некоторых случаях до 98%; немаловажная характеристика – плотность, которая по сравнению с серийными материалами достаточно мала; показатели температурной стабильности, обеспечивающие рабочие температуры данных материалов в пределах 700 °C и более. По уровню звукопоглощения данные ЗПК превосходят существующие аналоги и позволяют добиваться существенного снижения шума в диапазоне частот от 500 до 10000 Гц.

Третьим направлением исследований является применение металлических волокон в составе щеточных уплотнений ГТД. Хотя щеточные уплотнения не нашли широкого применения в отечественных ГТД, они довольно перспективны. Основной проблемой при разработке щеточных уплотнений является подбор такой пары трения, которая будет исключать износ ответной детали ротора и забивание щеточного уплотнения продуктами износа в случае работы двигателя на нерасчетных величинах мощности. В результате опытных работ получены щеточные уплотнения, в составе которых применялись металлические волокна систем Ni–Co и Co–Cr. Отмечено, что данные щеточные уплотнения работоспособны до температур ~500 °C (сохранение упругих и прочностных свойств) и до скоростей вращения в зоне контакта ~300 м/с (исключение износа ответной детали ротора). Применение данных уплотнений с использованием в их составе волокон системы Ni–Co позволило уменьшить утечку рабочего тела в 2 раза и сохранить их стабильными в течение всего ресурса работы. Дальнейшие исследования связаны с оптимизацией составов волокон и покрытий для ответных деталей ротора.

Следует отметить, что разработка материалов из волокон на металлической основе, получаемых методами закалки из расплава, в России и за рубежом не ограничивается их применением в авиации. Известны работы по внедрению металлических волокон в фильтры в качестве нетканых иглопробивных пористых проницаемых

материалов, в пористые проницаемые носители катализаторов для каталитических источников тепла, в катализаторы синтеза аммиака, а также для изготовления композиционных волокнистых материалов и т. д.

Библиографический список

1. Иноземцев А.А., Сандрацкий В.Л. Газотурбинные двигатели. Пермь: Авиадвигатель, 2006. С. 278–280.
2. Фарафонов Д.П., Деговец М.Л., Серов М.М. Исследование свойств и технологических параметров получения металлических волокон для истираемых уплотнительных материалов авиационных ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №7. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-2-2.
3. Соболев А.Ф., Ушаков В.Г., Филиппова Р.Д. Звукопоглощающие конструкции гомогенного типа для каналов авиационных двигателей // Акустический журнал. 2009. Т. 55. №6. С. 749–759.
4. Sun F.G., Chen H.L., Wu J.H., Feng K. Sound absorbing characteristics of fibrous metal materials at high temperatures // Applied Acoustics. 2010. Vol. 71. P. 221–235. DOI: 10.1016/J.APACOUST.2009.09.001.
5. Felten E.J. Use of platinum and rhodium to improve oxide adherence on Ni–8Cr–6Al alloys // Oxidation of Metals. 1976. Vol. 10. No. 1. P. 23–28.
6. Allam I.M., Akuezue H.C., Whittle D.P. Influence of Small Pt Additions on Al₂O₃ Scale Adherence // Oxidation of Metals. 1980. Vol. 14. No. 6. P. 517–530. DOI: 10.1007/BF00611696.
7. Fei W., Kuiry S.C., Seal S. Inhibition of Metastable Alumina Formation on Fe–Cr–Al–Y Alloy Fibers at High Temperature Using Titania Coating // Oxidation of Metals. 2004. Vol. 62. Issue 1–2. P. 29–44. DOI: 10.1023/B:OXID.0000038784.73316.A4.
8. Smarsly W., Zheng N., Buchheim C.S. et al. Advanced High Temperature Turbine Seals Materials and Designs // Material Science Forum. 2005. Vol. 492–493. P. 21–26. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.492-493.21.
9. Heidloff A.J., Tang Z., Zhang F., Gleeson B.C. A combined mapping process for the development of platinum-modified Ni-based superalloys // The Journal of the Minerals. 2010. Vol. 62. P. 48–53. DOI: 10.1007/s11837-010-0156-x.
10. Ballard D.L., Plichak A.L. The use of precious-metal-modified Nickel-based superalloys for thin gage applications // The Journal of the Minerals. 2010. Vol. 62. P. 45–47.
11. Amano T., Takezawa Y., Shiino A., Shishido T. Surface morphology of scale on FeCrAl (Pd, Pt, Y) alloys // Journal of alloys and Compounds. 2008. Vol. 452. Issue 1. P. 16–22. DOI: 10.1016/J.Jallcom.2007.01.170.
12. Amano T. High-temperature oxidation of FeCrAl (Y, Pt) alloys in oxygen-water vapour // Materials at high temperatures. 2011. Vol. 28. Issue 4. P. 342–348. DOI: 10.3184/096034011X13190156331030.
13. Amano T. High-temperature oxidation resistance of Al₂O₃-forming heat-resisting alloys with noble metal and rare earth additions // Materials and Corrosion. 2011. Vol. 62. No. 7. P. 659–667. DOI: 10.1002/MACO.201005855.
14. Мигунов В.П., Фарафонов Д.П. Исследование основных эксплуатационных свойств нового класса уплотнительных материалов для проточного тракта ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2011. №3 (20). С. 15–20.
15. Buznik V.M., Kablov E.N. Arctic materials science: current state and prospects // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2017. Vol. 87. No. 5. P. 397–408.
16. Simms N.J., Norton J.F., McColvin G. Performance of candidate gas turbine abraadeable seal materials in high temperature combustion atmospheres // Materials and Corrosion. 2005. Vol. 56. P. 765–777. DOI: 10.1002/maco.200503877.
17. Афанасьев-Ходыкин А.Н., Рыльников В.С., Фарафонов Д.П. Технология пайки пористо-волокнистого материала из сплава типа «фехраль» для уплотнения проточной части ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №1. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-2-2.

18. Фарафонов Д.П., Мигунов В.П., Сараев А.А., Лещев Н.Е. Истираемость и эрозионная стойкость уплотнительных материалов проточной части ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №8 (68). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-70-80.
19. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. №2 (143). С. 40–46.
20. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
21. Шульдешов Е.М., Краев И.Д., Петрова А.П. Полимерный звукопоглощающий материал-конструкция для снижения шума на местности авиационных двигателей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №2 (62). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-2-6-6.
22. Mahaptara R.N., Varma S.K., Lei C.S. Thermal Stability and Oxidation Resistance of Pt–10Al–4Cr Alloy at Super-High Temperatures // Oxidation of Metals. 2006. Vol. 66. No. 3/4. P. 127–135. DOI: 10.1007/s11085-006-9020-3.
23. Odusote J.K., Cornish L.A., Chown L.H., Erasmus R.M. Isothermal Oxidation Behaviour of a Two-Phase γ/γ' /Precipitation-Hardened Quaternary Pt-Based Alloys in Air at 1,350 °C // Oxidation of Metals. 2012. Vol. 78. P. 123–143. DOI: 10.1007/s11085-012-9295-5.
24. Шульдешов Е.М. Звукоизоляционные свойства авиационных теплозвукоизоляционных материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №12 (84). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-37-45.
25. Борисов Б.В. Разработка технологии получения волокон и пористых материалов из жаростойких сплавов методом экстракции висящей капли расплава: дис. ... канд. техн. наук. М.: Моск. авиац.-технол. ин-т, 2011. С. 21–25.
26. Летников М.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г., Бакрадзе М.М. Влияние скорости охлаждения при закалке на микроструктуру и свойства жаропрочного деформируемого никелевого сплава ВЖ175-ИД // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55). С. 21–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-21-30.

УДК 669.018.292

М.Д. Пантелеев¹, А.В. Свиридов¹, А.А. Скупов¹, Н.С. Одинцов¹**ОСВОЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ СВАРКИ
ВЫСОКОПРОЧНОГО АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВОГО СПЛАВА В-1469
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭЛЕМЕНТАМ ФЮЗЕЛЯЖА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-35-46

Исследованы особенности перспективных технологий лазерной сварки (ЛС) и сварки трением с перемешиванием (СТП) высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469, а также влияние режимов ЛС и СТП на структуру, механические и ресурсные характеристики его соединений. Установлено, что перспективные способы сварки обеспечивают высокие значения пластичности и ударной вязкости сварных соединений при уровне прочности не менее 0,8 от прочности основного материала, а также показатели малоциклового усталостного не менее 110 тыс. циклов. Результаты испытаний позволяют рассматривать технологии ЛС и СТП в качестве возможной альтернативы клепаным соединениям при создании неразъемных соединений высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 применительно к элементам фюзеляжа.

Ключевые слова: лазерная сварка, сварка трением с перемешиванием, панель фюзеляжа, алюминий-литиевый сплав В-1469, механические свойства, сварные соединения.

M.D. Panteleev¹, A.V. Sviridov¹, A.A. Skupov¹, N.S. Odintsov¹**PERSPECTIVE WELDING TECHNOLOGIES
OF ALUMINUM-LITHIUM ALLOY V-1469
APPLIED TO FUSELAGE PANELS**

In this work, we investigated the technological features of promising technologies for laser welding and friction stir welding of high-strength aluminum-lithium alloy V-1469. The modes of laser welding and friction stir welding have been carried out. In this article, we showed the perspective welding methods provide high values of ductility and impact toughness, while the strength of welded joints is not less than 0,8 of the strength of the base material and values of low cycle fatigue is not less than 110-10³ cycles. The results allows to propose laser welding and friction stir welding processes as an alternative to riveted joint for aluminum-lithium alloy V-1469 as applied to the elements of the fuselage.

Keywords: laser welding, friction stir welding, fuselage panel, aluminum-lithium alloy V-1469, mechanical properties, welded joints.

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

Введение

В настоящее время применение сплавов системы Al–Cu–Li является перспективным направлением в развитии сварных конструкций обшивки фюзеляжа [1].

Сплавы, свойства которых представлены в данной статье, имеют довольно высокие характеристики, позволяющие конкурировать со сплавами систем Al–Cu–Mg, Al–Zn–Mg–Cu и композиционными материалами. Сплавы системы Al–Cu–Li обладают не только низкой плотностью, но и пониженной сопротивляемостью к образованию горячих трещин и выделению газовых пор, пониженной прочностью из-за действия сварочно-термического цикла, а также вероятностью образования микрорыхлот

в структуре сварного шва. Благодаря применению присадочной проволоки с оригинальным (отличным от основного материала) химическим составом улучшается свариваемость и возможно устранить образование перечисленных ранее дефектов [1–4].

Эффект увеличения прочности и жесткости алюминий-магниевого сплава, легированного литием, при одновременном снижении плотности открыт группой ученых из Всесоюзного института авиационных материалов (ВИАМ) под руководством академика Иосифа Наумовича Фридляндера. Так, запатентован сплав 1420, благодаря которому появилась возможность создать сварной планер самолета МиГ-29М и тем самым уменьшить массу конструкции на 24% [4, 5].

Успешное применение сплава 1420 вызвало значительный интерес к исследованию алюминий-литиевых сплавов во всем мире [6, 7]. Созданы новые материалы на основе сплавов систем Al–Cu–Li (1460, 2090) и Al–Li–Mg–Cu (1441, 8090), а также расширилось их использование в авиационно-космической отрасли.

Развитие сплавов системы Al–Cu–Li велось по пути увеличения вязкости разрушения, которое достигалось термической стабильностью.

Оптимизация содержания легирующих элементов позволила повысить показатели пластичности и улучшила структуру полуфабрикатов при снижении анизотропии свойств [1]. Так, разработаны сплавы 2199, 2060, 2050, 2198 и 2196, обладающие повышенными прочностными характеристиками и характеристиками вязкости разрушения.

Особый научно-практический интерес представляют сплавы системы Al–Cu–Li, обладающие наиболее удачным среди данных сплавов сочетанием удельной прочности и пластичности. Сплав В-1469 производства ФГУП «ВИАМ» (табл. 1) является первым в России сплавом такой системы, легированным серебром, удельная прочность которого при применении значительно выше удельной прочности сплава-аналога В950.ч. этого же производителя более чем на 20%, а модуля упругости – на 10%. Зарубежными аналогами сплава В-1469 являются сплав 2195 производства компании Alcoa (США), широко используемый в изделиях ракетной техники, а также сплавы 2098 и 2198, применяемые в элементах самолетов компании Airbus [3–5].

Таблица 1

Механические свойства листов алюминий-литиевого сплава В-1469 и сплавов-аналогов

Сплав	Плотность, г/см ³	σ_B , МПа	δ , %
В-1469-Т1	2,67	$\geq 580-600$	≥ 8
В950.ч.-Т2	2,85	$\geq 500-540$	
2195	2,71	≥ 550	–

Вместе с тем эти сплавы обладают низкой стойкостью к образованию горячих трещин при сварке плавлением. Поэтому для большинства алюминий-литиевых сплавов подобраны или разработаны присадочные материалы, повышающие свариваемость этих сплавов (рис. 1, а).

За счет легирования Zr, Sc и Ag сплав В-1469 обладает улучшенными характеристиками удельной прочности и стойкости к коррозии [4]. По прочностным характеристикам он, при наименьшей анизотропии свойств и более высоких показателях вязкости, не уступает своему зарубежному аналогу – сплаву 2195. Сплав В-1469 рекомендован для использования при изготовлении элементов фюзеляжа, работающих в условиях длительного сжатия до температур 150 °С. Использование данного сплава взамен сплава В950.ч.-Т2 позволило уменьшить массу клепаных конструкций до ~10%, а сварных – до 20% [4, 5].

Сварка плавлением без присадочной проволоки приводит к трещинообразованию без приложения растягивающей деформации ($A_{кр}=0$ мм/мин). Именно по этой причине для каждого исследуемого сплава подобраны свои присадочные материалы различных систем легирования, позволяющие получить высокие показатели сопротивления образованию горячих трещин $A_{кр}$ (рис. 1, б).

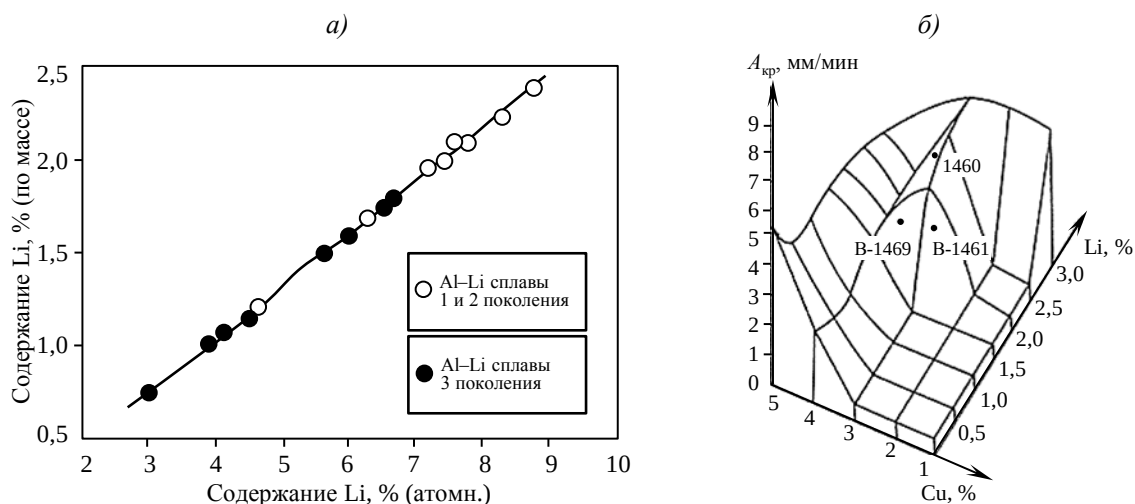


Рис. 1. Содержание лития в промышленных сплавах системы Al–Cu–Li (а) и диаграмма трещиностойкости при сварке таких сплавов в зависимости от состава (б) [8]

Вместе с тем использование лазерных источников излучения для сварки сплавов системы Al–Cu–Li является перспективным, поскольку большая концентрация энергии лазерного излучения дает возможность осуществлять сварочный процесс на повышенных скоростях, что снижает продолжительность высокотемпературного нагрева. Однако большая плотность мощности излучения приводит к интенсивному выгоранию элементов в сварочной ванне, из-за чего в свою очередь происходит потеря прочности сварного соединения [8]. Совершенствование технологии сварки минимизирует воздействие этого фактора [9].

Особенностью термоупрочненных алюминиевых и алюминий-литиевых сплавов при сварке плавлением является образование зоны разупрочнения. Ее размер зависит от природы сплава, его химического состава и чувствительности к термическому циклу, под воздействием которого металл в зоне термического влияния (ЗТВ) подвергается нагреву с 18–20 °С до температуры ликвидус в зоне сплавления, при этом имеют место растворение упрочняющих фаз и изменение структуры, что сопряжено с распадом твердого раствора и повторным его образованием. Уровень свойств по отношению к исходному состоянию полностью зависит от степени термического воздействия на ЗТВ. Так, при сварке плавлением сплавов системы Al–Cu–Li под действием высоких температур нагрева в ЗТВ происходит растворение упрочняющих фаз, что влияет на снижение механических свойств сварных соединений до уровня прочности 60–70% от основного металла [10].

В настоящее время лазерная сварка (ЛС) широко применяется в авиастроении при изготовлении элементов планера. Вместе с тем встречаются отдельные публикации, патенты и информационные сообщения, описывающие возможность использования ЛС при изготовлении других авиационных деталей.

В начале 1990-х гг. в Европе проведены первые научные работы по применению ЛС для авиационных конструкций. Тогда пытались заменить процесс клепки обшивки с силовым набором сваркой, но ввиду использования в конструкциях самолетов преимущественно сплава 2024 видимых преимуществ от применения сварки, по сравнению с традиционной клепкой, обнаружено не было.

Уменьшение массы конструкции самолета путем использования новых перспективных материалов и внедрения передовых технологий их соединения – одна из главных задач современной авиационной промышленности. Компании Airbus и Boeing

испытывали различные методы соединения конструкций фюзеляжа, позволяющие заменить традиционную клепку [10–13].

Исследования в области создания сварных панелей фюзеляжа [14] показали, что наиболее целесообразно применение таких современных технологий соединения, как ЛС и сварка трением с перемешиванием (СТП), – небольшое тепловложение минимизирует остаточные напряжения и деформации. Компанией Alcoa проведены работы по оценке возможности использования панелей из сплава 2099 с применением этих технологий (рис. 2).

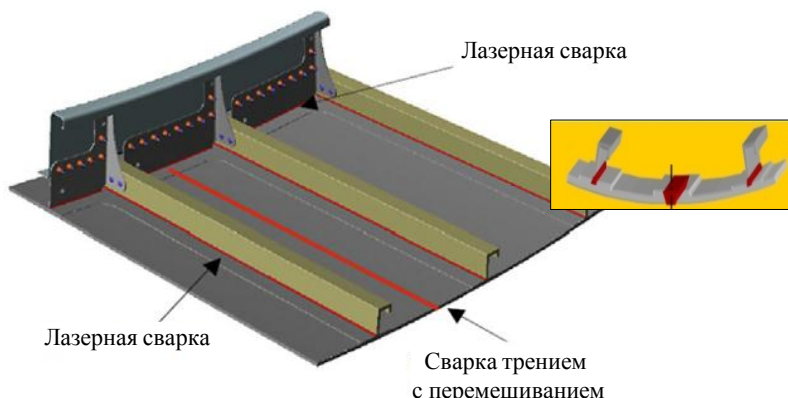


Рис. 2. Вариант изготовления сварной панели фюзеляжа

По результатам испытаний этих панелей можно увидеть существенную разницу в снижении массы, а также увеличение несущей способности за счет реализации концепции сварной панели [3].

Следует отметить, что единственным европейским авиапроизводителем, применяющим ЛС, является компания Airbus (в то время как другие только планируют ее использовать).

К началу 2000-х гг. после разработки и внедрения новых алюминиевых сплавов серий 6xxx (6013, 6110A и 6056) и 7xxx, а также алюминий-литиевых сплавов компания Airbus внедрила технологию ЛС панелей фюзеляжа для самолетов A318, A340 и A380 [15].

В 2004 г. компания Airbus в сотрудничестве с концерном EADS Innovation Works разработала серийную технологию сварки панелей фюзеляжа для узкофюзеляжного самолета A318 (рис. 3), а уже через год аналогичная технология внедрена при производстве и других самолетов компании (рис. 4).



Рис. 3. Нижняя сварная панель фюзеляжа самолета A318 (секция 17) компании Airbus в сварочном цеху компании Premium AEROTEC



Рис. 4. Применение панелей, выполненных лазерной сваркой, в конструкциях современных самолетов компании Airbus

Оборудование дает возможность производить сварку лазерным лучом (два лазера CO_2) панелей размером до $11 \times 2,5$ м и глубиной до 1 м (рис. 5). К тому же ЛС используется только в элементах фюзеляжа (и только в нижних панелях). Согласно исследованиям фирмы EADS, применение сварных конструкций в боковых и верхних панелях, а также в хвостовом оперении и крыльях не удовлетворяет требованиям по прочности при растяжении и сдвиге, что в конечном счете влияет на эксплуатационную безопасность самолета.

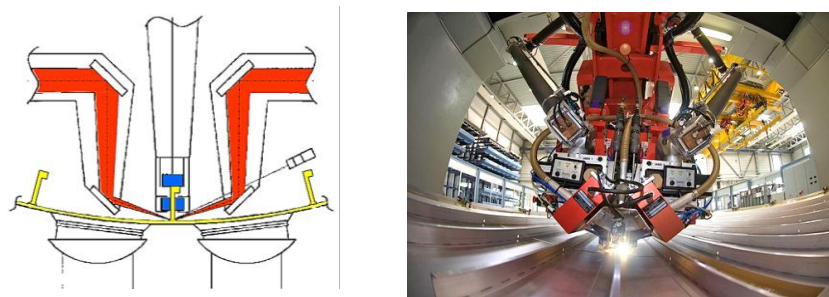


Рис. 5. Технологическая схема и процесс лазерной сварки панелей фюзеляжа

В работе [16] отмечено, что сварка обшивочно-стрингерных конструкций отличается жесткими требованиями к рабочему пространству и точности позиционирования – традиционные роботизированные системы малых и средних размеров не подходят для этой цели. Требования к техническим характеристикам и компоновке комплекса ЛС могут быть различны для разных видов деталей. Для изготовления панелей рекомендуется применение двухлучевой лазерной установки с 10 осями позиционирования, идеально подходящей для производственных целей (рис. 6). Данная установка оснащена промышленным компьютером, обеспечивающим реализацию технологии компенсации отклонений в процессе сварки. Преимуществами двухлучевой сварки являются сокращение ее продолжительности и минимизация сварочных деформаций.

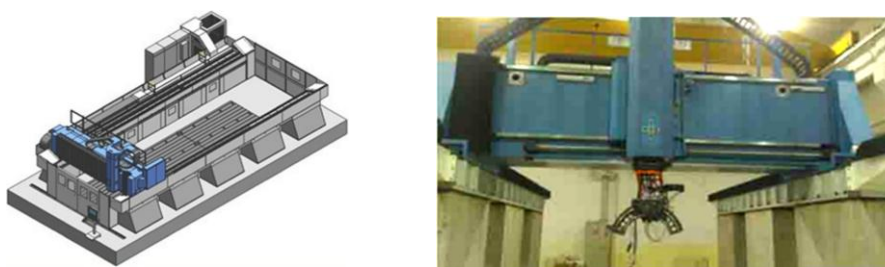


Рис. 6. Система двусторонней лазерной сварки [17]

Технические характеристики такой установки представлены в работах [18–22]. Приводятся также последние результаты исследования структуры и свойств алюминий-литиевых сплавов (2060-T8 и 2099-T83) для обшивочных панелей, полученных при двусторонней сварке и с использованием разных присадочных проволок.

На рис. 7 показаны общий вид и схема такого процесса. При этом использование сварных конструкций в нижних панелях обшивки позволяет разгрузить ее верхние панели на 20% с одновременным увеличением эффективности работы нижних панелей до 15%. Кроме того, благодаря использованию монолитного листа значительно повышаются коррозионная стойкость и стойкость к образованию трещин.

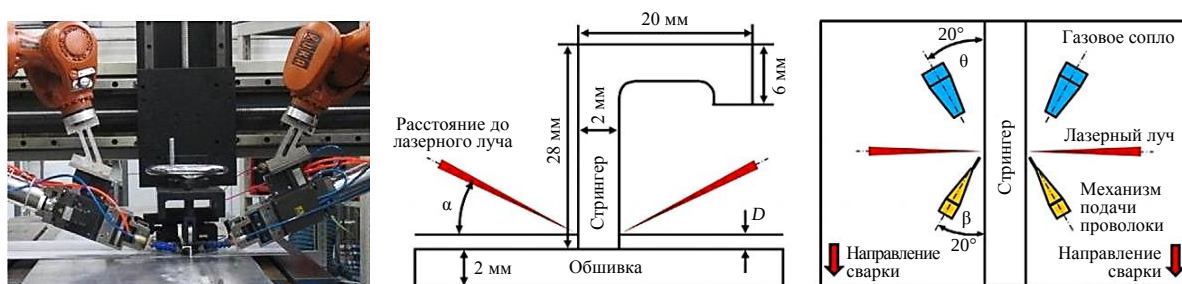


Рис. 7. Общий вид и схема процесса двусторонней лазерной сварки [23]

Изготовление сварных элементов фюзеляжа с использованием современных технологий сварки позволяет улучшить весовую эффективность на 10% за счет исключения нахлесточных соединений и заклепок. Поэтому разработка технологических процессов ЛС и СТП алюминий-литиевого сплава В-1469 является весьма актуальной задачей [15].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.8. «Технологии сварки плавлением новых конструкционных материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [24].

Материалы и методы

Исследование проводили на листовом полуфабрикате алюминий-литиевого сплава В-1469 толщиной 1,8 мм. В качестве исходной термической обработки перед сваркой применяли закалку с искусственным старением по таким режимам, которые обеспечивают большие вязкость материала и, соответственно, ресурс, что целесообразно для сварных конструкций, предназначенных для эксплуатации в элементах фюзеляжа гражданских самолетов.

Одна из задач при разработке технологий – получение максимальных прочности и ресурса сварного шва, а также остаточной прочности основного металла. Такой подход позволяет исключить трудоемкую и зачастую нереализуемую операцию термической обработки, что связано не столько с большими габаритами элементов фюзеляжа, сколько с ухудшением структуры основного материала как после повторной закалки, так и после повторного старения.

При подготовке к процессу ЛС поверхность образцов подвергали размерному химическому травлению с удалением поверхностного слоя на глубину 0,1 мм с каждой стороны образца и осветлению в 30%-ном растворе HNO_3 . Перед началом сварки торцевую поверхность свариваемых кромок, лицевую поверхность и поверхность со стороны проплава на расстоянии 5–10 мм от кромки зачищали шабером до металлического блеска. Такая методика подготовки поверхности позволяет избежать дефектов при сварке, в первую очередь пористости.

Лазерную сварку проводили на установке LaserWeld 8R60 с местной защитой зоны шва аргонном. Сварку трением с перемешиванием осуществляли на модифицированном вертикально-фрезерном станке. В качестве инструмента для СТП применяли серийный инструмент производства АО «ВНИИАЛМАЗ» с диаметром заплечика 12 мм и длиной наконечника 1,6 мм. Данную операцию проводили по контролируемому заглублению инструмента в материал заготовок на 0,5 мм на титановой подкладке с формирующей канавкой. При подготовке поверхности перед СТП применяли химическое травление, а для нахлесточных соединений – шабрение места нахлеста.

Характеристики кратковременной прочности, статического угла изгиба и ударной вязкости определяли по ГОСТ 6996–66 и ГОСТ 1497–84. Исследование микроструктуры выполняли на микроскопе Leica DM-IRM. Испытания на малоцикловую усталость (МЦУ) проводили на установке LFV-100 фирмы Walter + Bai AG по ГОСТ 25.502–79 ($\sigma_{\max}=157$ МПа, коэффициент асимметрии $R_\sigma=0,1$).

Результаты и обсуждение

При сварке важным является процесс формирования шва однородного состава, что обеспечивает высокое качество сварных соединений, требуемые механические свойства и минимизацию остаточных напряжений. Для обеспечения соответствия характеристик свариваемого материала и металла шва чаще всего рекомендуют использовать присадочный материал того же состава, что и основной, или близкий к нему. Однако в случае со сплавами системы Al–Cu–Li такой подход не является целесообразным из-за низкого сопротивления образованию горячих трещин. Поэтому для данного класса сплавов во ФГУП «ВИАМ» разработаны присадочные материалы на основе сплава системы Al–Cu с добавками эффективных модификаторов, в том числе с редкоземельными металлами (РЗМ) [25, 26].

Проводились работы по изучению влияния режимов подварки стыковых сварных соединений сплава В-1469, выполненных ЛС, на структуру, а также механические и усталостные характеристики.

Лазерную сварку листов выполняли в импульсном режиме, что позволило уменьшить тепловложение и стабилизировать процесс. В качестве присадочного материала выбрали проволоку марки Св-1221 диаметром 1,2 мм. Качество сварных соединений оценивали при визуальном осмотре формирования сварного шва, а также при проведении металлографического контроля.

Проведены отработка и выбор диапазонов технологических параметров для ЛС (максимальной и минимальной мощности лазерного луча в импульсном режиме, скорости сварки, фокусировки луча) стыковых соединений, обеспечивающих отсутствие сварочных дефектов и допустимое формирование шва по ГОСТ EN 4678–2016: мощность лазерного излучения $W=1500\text{--}2500$ Вт; скорость сварки $V_{\text{св}}=0,02\text{--}0,06$ м/с; расфокусировка лазерного луча $\Delta F=0\text{--}40$ мм.

По результатам варьирования значений технологических параметров одного и двух проходов ЛС в указанных диапазонах выбрано два режима, обеспечивающих оптимальное формирование сварного шва (рис. 8, а и б) и отличающихся погонной энергией ($q_{\text{п}}$) (табл. 2).

Таблица 2

Режимы лазерной сварки листов алюминий-литиевого сплава В-1469

$q_{\text{п}}$, кДж/м	$V_{\text{св}}$, м/с	$V_{\text{пр}}^*$, м/мин	ΔF , мм
60	0,03	2,0	+20
40	0,05	3,3	
* $V_{\text{пр}}$ – скорость подачи присадки.			

Отработанные режимы применяли и для подварки сварных соединений сплава В-1469, т. е. для ремонтного варианта, когда второй проход лазерного луча проводится по уже выполненному шву. Второй проход осуществляли после полного остывания заготовки (рис. 8, *в* и *з*).

Формируется характерная структура с резкой переходной зоной от литого сварного шва к ЗТВ. Результаты металлографического контроля показали, что в сварном шве поры, микротрещины и непровары отсутствуют (рис. 8, *а* и *б*).

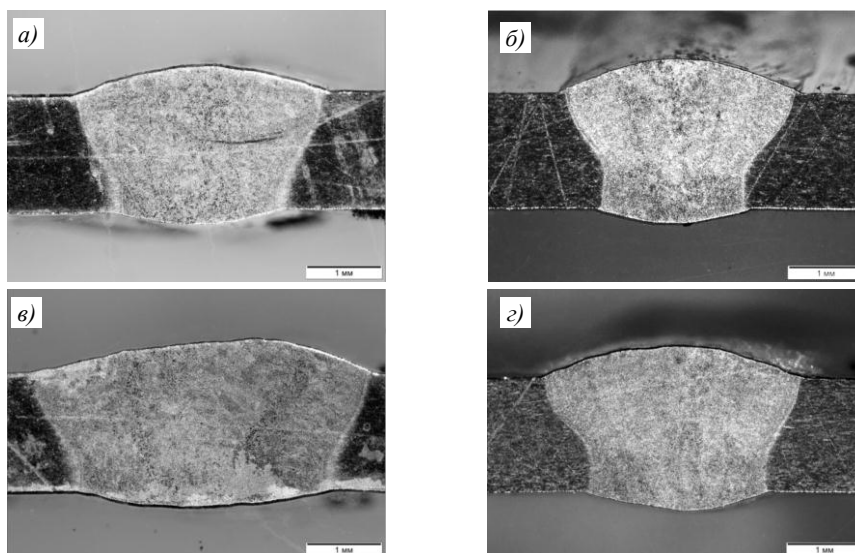


Рис. 8. Макроструктура ($\times 25$) сварных соединений образцов, выполненных одним (*а*, *б*) и двумя (*в*, *з*) проходами лазерной сварки на скоростях 0,03 (*а*, *в*) и 0,05 м/с (*б*, *з*)

Проведенные механические испытания сварных образцов, изготовленных на выбранных режимах, показали, что прочность сварных соединений сплава В-1469 составила 310–335 МПа – в зависимости от режима сварки. Разрушение сварных соединений проходило по линии сплавления, что характерно для сплавов с низкой стойкостью к образованию горячих трещин.

Характеристики пластичности и ударной вязкости выше для сварных соединений, выполненных со скоростью сварки 0,03 м/с. Увеличение скорости сварки до 0,05 м/с снижает пластичность на 33%, а ударную вязкость – на 16%, что связано с ускоренной кристаллизацией металла шва, формированием более выраженной дендритной структуры и состоянием границ зерен. Повторные проходы ЛС уменьшают прочность сварных соединений на 25% за счет вторичного воздействия сварочно-термического цикла на околошовную зону, при этом происходит повышение значений пластичности на 8–17%, а МЦУ – на 21% (табл. 3).

Таблица 3

**Механические свойства (средние значения) сварных соединений
алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненных лазерной сваркой (ЛС)**

Скорость сварки, м/с	Технологический вариант	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{\text{в.св.}}/\sigma_{\text{в}}$	КСУ, кДж/м ²	α , градус	МЦУ, кцикл
0,03	T1*+ЛС	335	0,65	105	64	–
	T1+два прохода ЛС	270	0,53	80	75	–
0,05	T1+ЛС	390	0,8	90	48	110
	T1+два прохода ЛС	250	0,6	80	52	130

*T1 – исходная термическая обработка: закалка+искусственное старение.

Результаты исследований показали, что основным недостатком сварного соединения является «тоннельный дефект», возникающий при значительном увеличении числа оборотов ($\omega \geq 1500$ об/мин). При низких скоростях вращения инструмента ($\omega \leq 400$ об/мин) в сварных соединениях также образуются несплошности.

В процессе эксперимента параметры режима сварки менялись в следующих пределах: скорость сварки – от 60 до 200 мм/мин; скорость вращения инструмента – от 640 до 1050 об/мин. Угол наклона инструмента для всех вариантов составлял 2 градуса.

Оценку качества сварных соединений, выполненных СТП, и выбор оптимального режима проводили по результатам визуального контроля и анализа характера изломов сварных соединений. Изменение режима сварки в указанном диапазоне скоростей не оказывает существенного влияния на структуру центра сварного шва.

По результатам отработки режимов СТП в указанных диапазонах выбрано два режима, обеспечивающих оптимальное формирование сварного шва и отличающихся коэффициентом тепловложения n ($n = \omega / V_{св}$) – рис. 9.

Внешний вид сварных соединений, выполненных двумя проходами СТП, отличается большим занижением в верхней части шва, что обусловлено вытеснением металла шва в «грат» при двукратном воздействии инструмента (рис. 9, в и г).

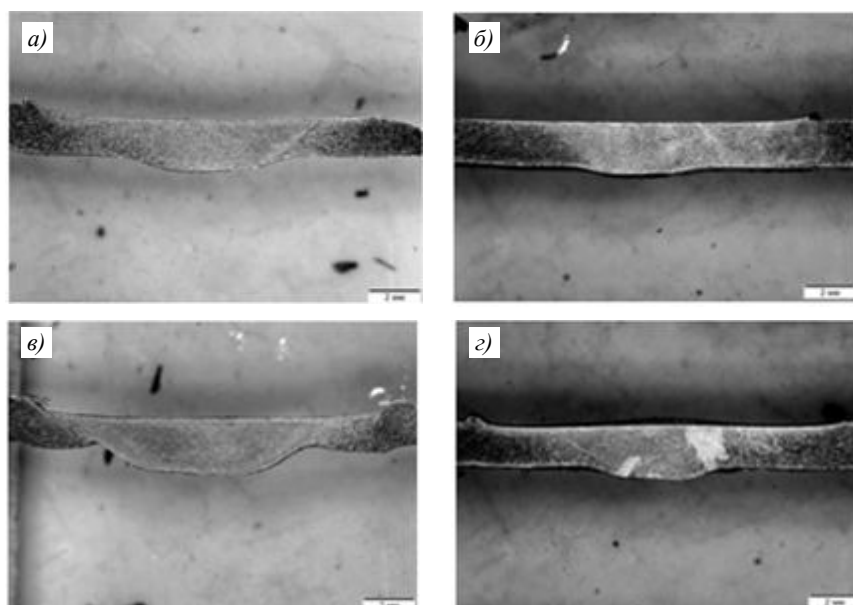


Рис. 9. Макроструктура ($\times 25$) сварных соединений образцов, выполненных одним проходом сваркой трением с перемешиванием (а, б) и двумя проходами (в, г) на режимах с коэффициентом тепловложения 6,5 (а, в) и 6,0 об/мм (б, г)

Исследование условий проведения подварки показало, что повторный проход СТП (за счет которого устраняется дефект от первого прохода) необходимо проводить с использованием тех же инструмента и режимов, которые применялись при выполнении основного шва. Подобная ремонтная технология обеспечивает исправление основного, наиболее характерного для СТП, «тоннельного дефекта» в сварном шве. Установлено также, что повторные проходы следует выполнять после полного остывания заготовки. При сварке по теплему металлу присутствующий в сварном шве дефект не устраняется, а раскрывается в большей степени.

Выбранные режимы СТП обеспечивают прочность сварных соединений на уровне 390–405 МПа. Показатель пластичности сварных соединений, выполненных данным видом сварки, значительно больше по сравнению с показателем при ЛС и составляет 89–153 градуса, ударная вязкость > 185 кДж/м² (табл. 4).

**Механические свойства (средние значения) сварных соединений
алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненных
сваркой трением с перемешиванием (СТП)**

Коэффициент тепло- вложения n , об/мм	Технологический вариант	σ_B , МПа	$\sigma_{B.св}/\sigma_B$	KCU , кДж/м ²	α , градус	МЦУ, кцикл
6,0	T1*+СТП	390	0,78	185	153	112,1
	T1+два прохода СТП	415	0,83	205	159	73,1
6,5	T1+СТП	405	0,81	215	89	139,4
	T1+два прохода СТП	415	0,83	220	98	182,7

*T1 – исходная термическая обработка: закалка+искусственное старение.

Эффект незначительного повышения прочности и малоциклового усталости сварного соединения при повторном проходе связан с тем фактом, что зона разрушения (при одном проходе) смещается из ЗТВ на зону перемешивания (при втором проходе). Поскольку второй проход приводит к значительному утонению металла шва и смещению разрушения в эту зону сварного соединения, полученные значения также характеризуют именно эту зону.

Следует отметить, что именно значение занижения верхней части сварного шва относительно основного металла определяет допустимое количество подварок, которое в свою очередь определяется фактическим утонением места сварки.

Проведены испытания на влияние технологических режимов СТП нахлесточных соединений сплава В-1469 на его структуру, а также механические и ресурсные характеристики. Установлено, что образование надежного соединения происходит при погружении наконечника инструмента на глубину не менее половины толщины второго листа соединения. После отработки технологических вариантов подготовки поверхности и глубины погружения наконечника проведено варьирование технологических параметров режимов СТП (скорости сварки и скорости вращения инструмента) в допустимом диапазоне. Бездефектное формирование нахлесточных сварных соединений (рис. 10) достигается на идентичных режимах, выбранных для стыковых соединений (табл. 4).

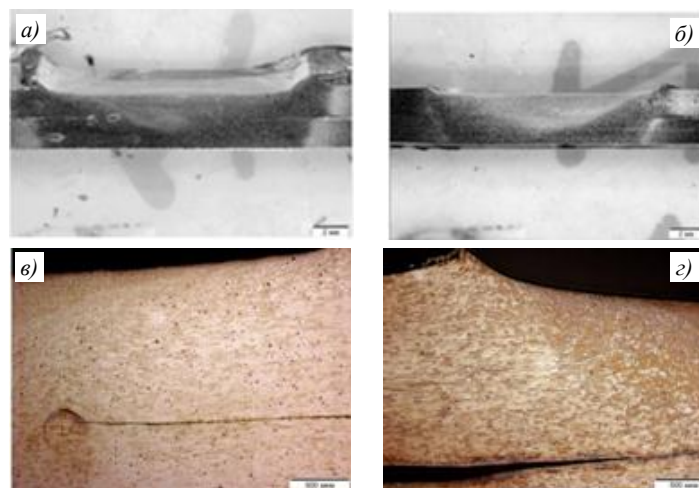


Рис. 10. Макроструктура ($\times 25$; а, б) и микроструктура ($\times 50$; в, г) нахлесточных сварных соединений, выполненных сваркой трением с перемешиванием на режимах с коэффициентом тепловложения 6,5 (а, в) и 6,0 об/мм (б, г)

Результаты механических испытаний на статический срез и МЦУ сварных образцов, полученных СТП на листовом материале сплава В-1469, приведены в табл. 5.

Циклические испытания сварных образцов показали, что нахлесточный тип соединения характеризуется низкими значениями характеристик сопротивления

усталости. Это обусловлено тем, что образующиеся в результате нахлесточного соединения концентраторы напряжений (рис. 10, *в* и *г*) приводят к значительному снижению значений малоциклового усталости.

Таблица 5

**Механические свойства нахлесточных сварных соединений
алюминий-литиевого сплава В-1469, выполненных сваркой трением с перемешиванием**

Коэффициент тепловложения, об/мм	$\tau_{\text{среза}}$, МПа	МЦУ, кцикл
6,5	215	≤ 5
6,0	260	

Кроме того, по результатам статических испытаний сварных образцов на срез выявлено, что значения прочности при срезе для высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 находятся на уровне 215–260 МПа, т. е. сопоставимы с результатами, получаемыми при использовании метода контактной шовной сварки.

Следует отметить, что при работе соединения на чистый срез сопротивление разрушению оказывает только зона перемешивания (ядро) сварного соединения. Применение для нахлесточного соединения «жестких» режимов сварки, обеспечивающих уменьшение ЗТВ, т. е. ведение процесса с максимально возможной скоростью, не приводит к повышению прочности соединения.

Заключения

По результатам исследований структуры, механических характеристик, а также малоциклового усталости стыковых и нахлесточных сварных соединений алюминий-литиевого сплава В-1469 проведен выбор режимов ЛС, СТП и подварки для ремонта стыковых соединений применительно к элементам фюзеляжа. Показано, что перспективные способы сварки обеспечивают повышенные значения пластичности и ударной вязкости сварных соединений при уровне прочности не менее 0,8 от прочности основного материала. Достигнутые результаты позволяют рассматривать данные технологии в качестве возможной альтернативы клепаным соединениям при создании неразъемных соединений сплава В-1469 применительно к элементам фюзеляжа.

Установлены следующие технологические особенности ЛС и СТП:

- повторный проход, имитирующий ремонтную технологию, при ЛС приводит к значительному снижению механических характеристик, определяемых при статических испытаниях, и повышению показателей МЦУ;
- устранение дефектов сварных швов, выполненных СТП, за счет повторного прохода не приводит к снижению механических свойств;
- нахлесточные соединения, выполненные СТП, характеризуются низкими значениями характеристик сопротивления усталости.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5. С. 7–27.
2. Фридляндер И.Н., Дриц А.М., Крымова Т.В. Возможность создания свариваемых сплавов на основе системы Al–Cu–Li // Металловедение и термическая обработка металлов. 1991. №9. С. 30–32.
3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. №8 (884). С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
4. Скупов А.А. Повышение свариваемости сплавов системы Al–Cu–Li методами сварки плавлением: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2019. 21 с.
5. Грушко О.Е., Овсянников Б.В., Овчинников В.В. Алюминиево-литиевые сплавы: металлургия, сварка, металлловедение. М.: Наука, 2014. 296 с.
6. Ключкова Ю.Ю. Формирование структуры и свойств холоднокатаных листов из высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2014. 17 с.

7. Хохлатова Л.Б., Лукин В.И., Колобнев Н.И. и др. Перспективный алюминиево-литиевый сплав 1424 для сварных конструкций изделий авиакосмической техники // Сварочное производство. 2009. №3. С. 7–10.
8. Фридляндер И.Н. Воспоминания о создании авиакосмической и атомной техники из алюминиевых сплавов. М.: Наука, 2006. 287 с.
9. Елагин В.И., Захаров В.В. Современные Al–Li сплавы и перспективы их развития // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. №4. С. 17–23.
10. Денисов Б.С., Мейлах А.И. Сварка в самолетостроении. Сварные конструкции МиГов. М.: Русавиа, 2007. 360 с.
11. Пантелеев М.Д. Особенности формирования структуры сварных соединений при сварке трением с перемешиванием высокопрочных алюминий-литиевых сплавов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2019. 23 с.
12. Шалин Р.Е., Ефремов И.С., Яровинский Ю.Л., Лукин В.И. Опыт проектирования и изготовления крупногабаритных конструкций из алюминиево-литиевых сплавов изделий ракетно-космической техники // Сварочное производство. 1996. №11. С. 14–18.
13. Shalin R.E., Efremov I.S., Yarovinskii Yu.U., Lukin V.I. Design and fabrication of large structures of aluminium-lithium alloys for aerospace technology // Welding International. 1997. Vol. 11. No. 5. P. 387–392.
14. Лукин В.И., Кулик В.И., Бецофен С.Я., Лукина Е.А., Шаров А.В., Пантелеев М.Д., Саморуков М.Л. Сварка трением с перемешиванием полуфабрикатов высокопрочного алюминий-литиевого сплава В-1469 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №12 (60). Ст. 02. URL: www.viam-works.ru (дата обращения: 14.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-2-2.
15. Фридляндер И.Н., Федорович А.П., Арчакова З.Н. и др. Свариваемые алюминиевые сплавы // Металлургия. 1969. Вып. 6. С. 91–94.
16. Prasad N.E., Gokhale A.A., Wanhil R.J.H. Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties, and Applications. Elsevier Inc., 2014. С. 555–558.
17. Huang Y. A novel dual-channel weld seam tracking system for aircraft T-joint welds // The International journal of advanced manufacturing technology. 2017. No. 91. С. 751–761.
18. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 650 с.
19. Серебренникова Н.Ю., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Ерасов В.С., Каширин В.В. Гибридные слоистые материалы на базе алюминий-литиевых сплавов применительно к панелям крыла самолета // Авиационные материалы и технологии. 2016. №3 (42). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-3-8.
20. Han B. Double-sided laser beam welded T-joints for aluminum-lithium alloy aircraft fuselage panels: Effects of filler elements on microstructure and mechanical properties // Optics & Laser Technology. 2017. No. 93. С. 99–108.
21. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Шестов В.В., Сидельников В.В. Слоистые гибридные материалы на основе листов из алюминий-литиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 212–224. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-212-224.
22. Хохлатова Л.Б., Блинков В.В., Кондратюк Д.И., Рябова Е.Н., Колесенкова О.К. Структура и свойства сварных соединений листов из сплавов 1424 и В-1461, изготовленных лазерной сваркой // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4 (37). С. 9–13. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-9-13.
23. Шиганов И.Н., Холопов А.А. Лазерная сварка алюминиевых сплавов // Фотоника. 2010. №3. С. 6–10.
24. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
25. Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н. Структура и свойства сварных соединений сплавов В-1579 и В-1481, выполненных лазерной сваркой // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №7 (55). Ст. 07. URL: www.viam-works.ru (дата обращения: 14.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-7-7.
26. Лукин В.И., Иода Е.Н., Пантелеев М.Д., Скупов А.А. Особенности лазерной сварки высокопрочных алюминий-литиевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №10 (46). Ст. 07. URL: www.viam-works.ru (дата обращения: 14.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-7-7.

УДК 678.8

А.И. Сидорина¹, А.М. Сафронов¹, К.Е. Куцевич¹, О.Н. Клименко¹

УГЛЕРОДНЫЕ ТКАНИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ АВИАЦИОННОЙ ТЕХНИКИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58

Представлены актуальные сведения о номенклатуре тканых армирующих наполнителей для композиционных материалов (КМ) с полимерной матрицей, выпускаемых на производственных мощностях ФГУП «ВИАМ», расположенных на базе Воскресенского экспериментально-технологического центра по специальным материалам. Приведены основные свойства изготавливаемых углеродных и гибридных тканей, перспективные области их применения, а также основные свойства серийно выпускаемых и экспериментальных композитов на основе полимерных матриц и тканых наполнителей производства ФГУП «ВИАМ». Отмечены направления дальнейшего расширения ассортимента выпускаемых тканых армирующих наполнителей для КМ с полимерной матрицей.

Ключевые слова: углеродные волокна, углеродные ткани, гибридные ткани, армирующие наполнители, расплавные связующие, клеевые связующие, полимерные матрицы, композиционный материал, препрег, углепластик, углекомпозит.

А.И. Sidorina¹, А.М. Safronov¹, К.Е. Kutsevich¹, О.Н. Klimenko¹

CARBON FABRICS FOR AIRCRAFT PRODUCTS

Current information about the nomenclature of woven reinforcing fillers for composite materials (CM) with a polymer matrix produced at production facilities of FSUE «VIAM», located on the basis of the Voskresensk experimental and technological center for special materials is presented. The main properties of manufactured carbon and hybrid fabrics, promising areas of their application, as well as the main properties of commercially produced and experimental composites based on polymer matrices and woven fillers of FSUE «VIAM» are presented. The directions of further expansion of the range of manufactured woven reinforcing fillers for CM with a polymer matrix are marked.

Keywords: carbon fibers, carbon fabrics, hybrid fabrics, reinforcing fillers, molten binders, adhesive binders, polymer matrices, polymer composite material, prepreg, carbon plastic.

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

Введение

Одним из ключевых факторов, определяющих эволюцию авиационной техники, являются материалы, из которых изготовлена конструкция. Расширение применения композиционных материалов (КМ), в частности полимерматричных, для производства летательных аппаратов обусловлено стремлением к получению более легких и устойчивых к воздействиям внешних факторов материалов, сохраняющих свои физико-механические свойства при высоких температурах и в агрессивных средах.

Начиная с 2000-х гг. КМ стали применять для изготовления основной несущей конструкции самолетов (например, Airbus A380, A400 и Boeing Dreamliner), что определило возросшие требования к уровню их прочностных показателей, а также возникновение тенденции к разработке материалов с заданными свойствами и адаптированных для определенного использования [1]. В частности, активное применение в авиационной промышленности получили КМ с полимерной матрицей благодаря относительно

небольшой стоимости переработки и их низким весовым характеристикам [2]. В качестве армирующих наполнителей для полимерматричных композитов конструкционного назначения в основном используются текстильные материалы из непрерывных углеродных и стеклянных волокон [3, 4].

Армирующие текстильные наполнители из углеродных волокон применяются в виде различных форм: одномерных (нити, жгуты), двумерных (ленты, ткани, сетки), трехмерных (плетеные и тканые преформы) и т. д.

Ткани и ленты из углеволокна являются наиболее распространенными армирующими материалами для получения КМ авиационного назначения. Тканые наполнители изготавливают на ткацких станках, предназначенных для работы с углеродными и другими типами волокон технического назначения. В большинстве случаев в качестве основы используют углеродные волокна с различными характеристиками (линейной плотностью, механическими свойствами при растяжении и т. д.), а в качестве утка – углеродные, стеклянные, арамидные и другие нити, в том числе на основе термопластичных полимеров.

При выборе тканого наполнителя следует учитывать не только свойства нитей основы и утка, но и другие характеристики ткани (ширину, толщину), тип переплетения, поверхностную плотность – в зависимости от того, по какой технологии будет изготавливаться углепластик. В настоящее время для производства изделий авиационной техники преобладающей является дорогостоящая препреговая технология [5].

Ткани полотняного плетения имеют высокую технологичность при работе за счет плотной структуры переплетения, но при этом наименьшую способность к драпируемости. Кроме того, полимерный КМ на основе полотняной ткани будет обладать более низкими механическими свойствами, по сравнению с углепластиком на основе ткани с аналогичными характеристиками, но другого плетения, по причине большего количества перегибов волокна и, как следствие, образования при пропитке областей с повышенным содержанием связующего. Высокой пропитываемостью, по сравнению с тканями полотняного плетения, обладают ткани саржевого плетения, а углекомпози́ты на их основе имеют более высокие прочностные показатели. При этом ткани саржевого плетения также достаточно формоустойчивы при выкладке. Ткани сатинового плетения (обычно 4-, 5- и 8-ремизные сатины) обладают наибольшей способностью к драпируемости благодаря наименьшему количеству перегибов волокон. Но в случае применения тканей сатинового переплетения следует учитывать их асимметричность: с одной стороны ткани преобладающее число нитей расположено в направлении основы, с другой стороны – в направлении утка.

Эффективность реализации механических свойств волокон в материале во многом зависит от их правильного расположения в направлении деформации. При несоосности волокон тип нагрузки может измениться – от растягивающей/сжимающей до сдвиговой. Таким образом, на свойства готового изделия из полимерматричного КМ значительное влияние оказывает качество изготовления применяемого наполнителя.

Собственное ткацкое производство армирующих наполнителей имеют многие ведущие производители компонентов и полуфабрикатов для КМ и готовых изделий из них – Hexcel Corporation (США) [6], Porcher Industries (Франция) [7], SGL Carbon (Германия) [8] и др. Это позволяет решать научно-технические задачи, возникающие при разработке новых материалов, комплексно и получать материалы с требуемыми свойствами.

Цель проведения работ – организация гибкого ткацкого производства российских высокопрочных наполнителей для полимерматричных КМ и освоение их серийного производства.

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») [9, 10].

Материалы и методы

Объектами исследования являлись экспериментальные образцы углекомпозиата из ткани марки ВТкУ-2.200Т и связующего ВСЭ-1212, из ткани марки ВТкУ-2.200Т и клеевого связующего ВСК-14-2м, а также из металлоуглеродной ткани марки ВТкУ-2.280М и эпоксидного связующего расплавного типа. Для оценки уровня механических характеристик экспериментальных образцов углепластиков проведены испытания на прочность: при растяжении – по ГОСТ 25.601–80, ГОСТ Р 56785–2015, ASTM D3039–2000; при сжатии – по ГОСТ 25.602–80, ГОСТ Р 56812–2017, ASTM D6641–2016; при изгибе по ГОСТ 25.604–82, ГОСТ Р 57866–2017; при межслойном сдвиге – по ГОСТ 32659–2014, ГОСТ Р 27745–2017. Направление приложения нагрузки для всех испытаний – $[0^\circ]$.

Результаты и обсуждение

В 2017 г. с целью снижения зависимости от иностранных поставщиков технических тканей и для преодоления кризисной экономической и политической обстановки в мире, а также в рамках реализации политики импортозамещения во ФГУП «ВИАМ» проведена диверсификация производства – начат выпуск наполнителей для полимерматричных КМ. Изготовление российских высокопрочных наполнителей на основе различных волокон методом ткачества реализовано на базе Воскресенского экспериментально-технологического центра по специальным материалам (ВЭТЦ ВИАМ).

На первом этапе освоения нового для ФГУП «ВИАМ» вида производства разработана технология изготовления и выпущена нормативная документация для получения и поставки наиболее востребованных наполнителей:

- равнопрочных тканей саржевого плетения 2×2 из углеродных волокон с количеством филаментов 3К (КНР) с поверхностными плотностями 200 г/м^2 марки ВТкУ-2.200 (рис. 1) и 285 г/м^2 марки ВТкУ-2.28 (рис. 2);
- однонаправленной ткани полотняного плетения из углеродных волокон с количеством филаментов 12К (КНР) и стеклянной нити с покрытием из термопласта с поверхностной плотностью 200 г/м^2 (марки ВТкУ-3, рис. 3).

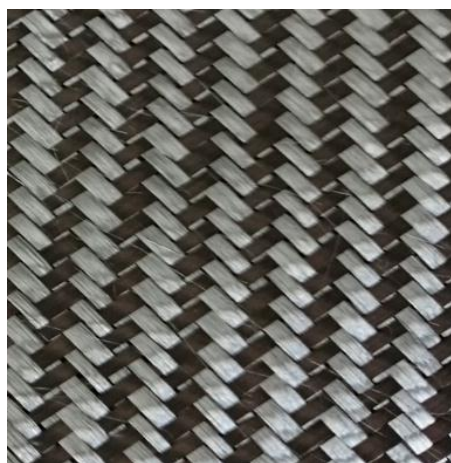


Рис. 1. Углеродная ткань марки ВТкУ-2.200



Рис. 2. Углеродная ткань марки ВТкУ-2.280

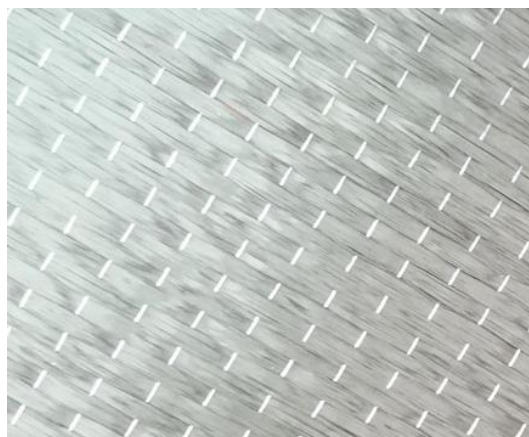


Рис. 3. Углеродная ткань марки ВТкУ-3

Основные свойства углеродных тканей марок ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280 и ВТкУ-3, серийно изготавливаемых на рапирном ткацком станке в ВЭТЦ ВИАМ:

Свойства	Значения свойств для ткани марки (ТУ1-595-11-1615–2016 с изм. 1–2)		
	ВТкУ-2.200	ВТкУ-2.280	ВТкУ-3
Ширина, мм (ГОСТ 29104.1–91)	1000±10	1000±10	1000±10
Поверхностная плотность, г/м ² (ГОСТ 29104.1–91)	200±10	285±10	200±10
Количество нитей на 10 см по основе/утку (ГОСТ 29104.3–91)	(50±1)/(50±1)	(70±1)/(70±1)	(24±1)/(10±1)
Фактическая влажность, %, не более (ГОСТ 10213.3–2002)	1,0	1,0	1,0

С применением данных тканей в качестве наполнителей разработан комплекс материалов – препрегов на основе высокодеформативного эпоксидного связующего расплавного типа ВСЭ-1212 (ТУ1-595-12-1068–2009) производства ФГУП «ВИАМ» [11]. Препреги на основе связующего ВСЭ-1212 могут перерабатываться в изделие методами прямого прессования, автоклавного и вакуумного формования.

Основные механические свойства образцов углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200 при температуре 23±2 °С, изготавливаемых на основе ткани марки ВТкУ-2.200 (свойства приведены для образцов КМ, получаемых методом автоклавного формования):

Свойства	Значения свойств (ТУ1-595-11-1633–2016 с изм. 1–4)
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее (ГОСТ 25.601–80, или ГОСТ Р 56785–2015, или ASTM D3039–2000)	750
Модуль упругости при растяжении, ГПа, не менее (ГОСТ 25.601–80, или ГОСТ Р 56785–2015, или ASTM D3039–2000)	60
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее (ГОСТ 25.604–82, или ГОСТ Р 56810–2015, или ASTM D7264–2015)	750
Модуль упругости при изгибе, ГПа, не менее (ГОСТ 25.604–82, или ГОСТ Р 56810–2015, или ASTM D7264–2015)	50

Предел прочности при сжатии, МПа, не менее (ГОСТ 25.602–80, или ГОСТ Р 56812–2015, или ASTM D6641–2016)	600
---	-----

Основные механические свойства образцов углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.280 при температуре от 20 до 25 °С, изготавливаемых методом автоклавного формования на основе ткани марки ВТкУ-2.280:

Свойства	Значения свойств (ТУ1-595-11-1634–2016 с изм. 1)
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее (ГОСТ 25.601–80)	750
Модуль упругости при растяжении, ГПа, не менее (ГОСТ 25.601–80)	60
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее (ГОСТ 25.604–82)	750
Модуль упругости при изгибе, ГПа, не менее (ГОСТ 25.604–82)	50

Основные механические свойства образцов углепластика ВКУ-29/ВТкУ-3 при температуре 23±2 °С, изготавливаемых методом автоклавного формования на основе ткани марки ВТкУ-3:

Свойства	Значения свойств (ТУ1-595-11-1635–2016 с изм. 1–4)
Предел прочности при растяжении, МПа, не менее (ГОСТ 25.601–80, или ГОСТ Р 56785–2015, или ASTM D3039–2000)	1700
Модуль упругости при растяжении, ГПа, не менее (ГОСТ 25.601–80, или ГОСТ Р 56785–2015, или ASTM D3039–2000)	110
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее (ГОСТ 25.604–82, или ГОСТ Р 56810–2015, или ASTM D7264–2015)	1300
Модуль упругости при изгибе, ГПа, не менее (ГОСТ 25.604–82, или ГОСТ Р 56810–2015, или ASTM D7264–2015)	100
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее (ГОСТ 25.602–80, или ГОСТ Р 56812–2015, или ASTM D6641–2016)	900

Углеродные КМ марок ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и ВКУ-39/ВТкУ-2.280 по своим прочностным свойствам не уступают аналогу – российскому углепластику ВКУ-39 (на основе того же связующего и импортной равнопрочной ткани из углеродных жгутов саржевого плетения 2×2 с поверхностной плотностью 200 г/м²), имеющему предел прочности при растяжении 750 МПа, модуль упругости при растяжении 60 ГПа, предел прочности при изгибе 750 МПа и модуль упругости при изгибе 50 ГПа.

Углепластик ВКУ-29/ВТкУ-3 по своим механическим свойствам соответствует российскому аналогу – углепластику ВКУ-29 (на основе того же связующего

и импортной однонаправленной ткани из углеродных жгутов полотняного плетения с поверхностной плотностью 200 г/м^2) с пределом прочности при растяжении 1600 МПа, модулем упругости при растяжении 110 ГПа, пределом прочности при изгибе 1300 МПа и модулем упругости при изгибе 100 ГПа.

В настоящее время препреги марок ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и ВКУ-29/ВТкУ-3 серийно производятся и поставляются для применения при изготовлении деталей конструкционного назначения мотогондолы двигательной установки ПД-14 [12].

С целью снижения рисков, обусловленных зависимостью от определенного поставщика углеродного волокнистого сырья, и для расширения ассортимента выпускаемых тканых наполнителей для полимерных КМ произведен поиск дополнительного поставщика исходного сырья и освоена технология изготовления на рапирном ткацком станке углеродной равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200Т саржевого плетения 2×2 из углеродных жгутов с количеством филаментов 3К (Турция) с поверхностной плотностью 200 г/м^2 (аналог ткани марки ВТкУ-2.200), а также разработана необходимая для ее производства и поставки документация.

Основные свойства углеродной ткани марки ВТкУ-2.200Т (рис. 4):

Свойства	Значения свойств (ТУ1-595-11-1713–2018 с изм. 1)
Ширина, мм (ГОСТ 29104.1–91)	1000 ± 10
Поверхностная плотность, г/м^2 (ГОСТ 29104.1–91)	200 ± 10
Количество нитей на 10 см по основе/утку (ГОСТ 29104.3–91)	$(50 \pm 1)/(50 \pm 1)$
Распределение нитей по основе/утку, % (ГОСТ 29104.15–91)	50/50



Рис. 4. Углеродная ткань марки ВТкУ-2.200Т

Для оценки пригодности ткани марки ВТкУ-2.200Т к применению в качестве армирующего наполнителя для полимерных КМ изготовлены экспериментальные образцы препрега на автоматизированной пропиточной установке Coatema BL-2800 с применением связующего ВСЭ-1212 и ткани марки ВТкУ-2.200Т. Из данного препрега методом автоклавного формования получены плиты углепластика и оценен уровень его механических свойств.

Основные свойства экспериментальных образцов углепластика на основе ткани марки ВТкУ-2.200Т и связующего ВСЭ-1212 при температуре 20°C (в числителе – минимальное и максимальное значение, в знаменателе – среднее):

Свойства	Значения свойств
Предел прочности при растяжении, МПа (ГОСТ 25.601–80)	<u>720–900</u> 800
Модуль упругости при растяжении, ГПа (ГОСТ 25.601–80)	<u>63–73</u> 67
Предел прочности при изгибе, МПа (ГОСТ 25.604–82)	<u>990–1050</u> 1030
Модуль упругости при изгибе, ГПа (ГОСТ 25.604–82)	<u>66–70</u> 68
Предел прочности при сжатии, МПа (ГОСТ 25.602–80)	<u>755–835</u> 790
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа (ГОСТ 32659–2014)	<u>68–73</u> 71

Как видно из представленных данных, использование углеродной ткани марки ВТкУ-2.200Т в качестве наполнителя обеспечивает получение препрега со свойствами в КМ по среднему значению на уровне аналога – углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200.

Углеродная ткань марки ВТкУ-2.200Т также опробована для применения в качестве армирующего наполнителя при изготовлении препрега на основе эпоксидного связующего клеевого типа ВСК-14-2м (ТУ1-595-14-1034–2008) производства ФГУП «ВИАМ». Разработанному препрегу присвоена марка КМКУ-2м.120.ВТкУ-2.200Т.

Свойства экспериментальных образцов углепластиков на основе связующего ВСК-14-2м и углеродных наполнителей УТ-900 (производства РФ) и ВТкУ-2.200Т при температуре 20 °С (в числителе – минимальное и максимальное значение, в знаменателе – среднее):

Свойства	Значения свойств для углепластика	
	КМКУ-2м.120.УТ-900	КМКУ-2м.120.ВТкУ-2.200Т
Предел прочности при растяжении, МПа (ГОСТ 25.601–80)	<u>640–750</u> 700	<u>660–780</u> 720
Предел прочности при сжатии, МПа (ГОСТ 25.602–80)	<u>610–690</u> 650	<u>620–710</u> 650

Из представленных данных следует, что разработанный препрег на основе ткани марки ВТкУ-2.200Т и связующего ВСК-14-2м обеспечивает получение углекомпозиата с механическими свойствами, не уступающими аналогу – углепластику на основе углеродной ткани марки УТ-900 – и может применяться взамен препрега марки КМКУ-2м.120.УТ-900.

В 2018 г. ассортимент тканей, выпускаемых во ФГУП «ВИАМ», расширился благодаря разработке технологии изготовления тканей с высокой поверхностной плотностью из углеродных волокон с количеством филаментов 12К (КНР) [13]. Полученным тканям присвоены следующие марки:

- равнопрочной ткани саржевого плетения 2×2 с поверхностной плотностью 385 г/м² – марка ВТкУ-6 (рис. 5);
- равнопрочной ткани полотняного плетения с поверхностной плотностью 585 г/м² – марка ВТкУ-7 (рис. 6);
- однонаправленной ткани полотняного плетения с поверхностной плотностью 290 г/м² – марка ВТкУ-3.290 (рис. 7).

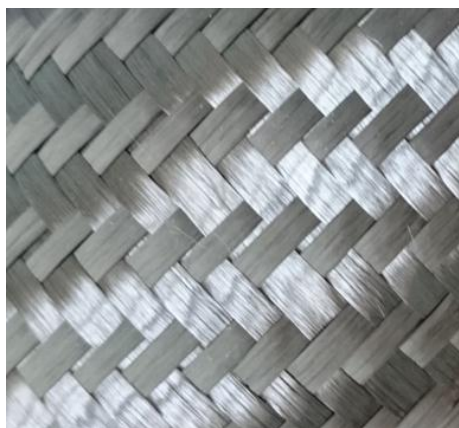


Рис. 5. Углеродная ткань марки ВТкУ-6



Рис. 6. Углеродная ткань марки ВТкУ-7



Рис. 7. Углеродная ткань марки ВТкУ-3.290

Основные свойства углеродных тканей марок ВТкУ-6, ВТкУ-7 и ВТкУ-3.290:

Свойства	Значения свойств для ткани марки (ТУ1-595-11-1713–2018 с изм. 1)		
	ВТкУ-6	ВТкУ-7	ВТкУ-3.290
Ширина, мм (ГОСТ 29104.1–91)	1000±10	1000±10	1000±10
Поверхностная плотность, г/м ² (ГОСТ 29104.1–91)	385±10	585±10	290±10
Количество нитей на 10 см по основе/утку (ГОСТ 29104.3–91)	(24±1)/(24±1)	(36±1)/(36±1)	(39±1)/(5±1)
Распределение нитей по основе/утку, % (ГОСТ 29104.15–91)	50/50	50/50	99/1

Выпускаемые ткани с высокой поверхностной плотностью могут применяться в качестве армирующего наполнителя при производстве конструкционных КМ как по препреговой технологии, так и методами вакуумной инфузии, пропитки под давлением и др. «Тяжелые» ткани марок ВТкУ-6 и ВТкУ-7 используются для изготовления конструкций из полимерных композитов больших геометрических размеров и способны обеспечить получение толстостенных деталей с необходимыми прочностными характеристиками при сокращении времени выкладки и снижении стоимости изделия за счет толщины монослоя. Одним из перспективных направлений применения тканей с высокой поверхностной плотностью также является изготовление на их основе композиционной формообразующей оснастки [14].

Однонаправленные ткани марок ВТкУ-3 и ВТкУ-3.290 могут найти применение в гражданском строительстве, например для получения на их основе цементно-матричных КМ и в системах внешнего армирования строительных конструкций (переработка методом «мокрой» намотки).

Ассортимент тканей, производимых во ФГУП «ВИАМ», после дооснащения участка изготовления тканых армирующих наполнителей для КМ новым комплексом оборудования расширился: разработана технология изготовления российского гибридного металлоуглеродного армирующего наполнителя. В качестве исходного сырья для его получения используют углеродное волокно с количеством филаментов 3К (производства КНР) и медную мягкую луженую проволоку (производства РФ). Выпущена необходимая документация для производства и поставки металлоуглеродного армирующего наполнителя. При изготовлении гибридного армирующего наполнителя возможно применение медной проволоки различных диаметров (от 0,10 до 0,15 мм), что обеспечивает получение тканей с различными поверхностными плотностями.

Основные свойства равнопрочной металлоуглеродной ткани саржевого плетения 2×2 марки ВТкУ-2.280М, выпускаемой с использованием медной проволоки диаметром 0,10 мм (рис. 8):

Свойства	Значения свойств (ТУ1-595-11-1798–2019)
Ширина, мм (ГОСТ 29104.1–91)	1000±10
Поверхностная плотность, г/м ² (ГОСТ 29104.1–91)	280±15
Количество нитей на 10 см по основе/утку (ГОСТ 29104.3–91)	(100±2)/(100±2)



Рис. 8. Металлоуглеродная ткань марки ВТкУ-2.280М

Для оценки возможности применения металлоуглеродной ткани в качестве армирующего наполнителя для КМ с полимерной матрицей изготовлены экспериментальные образцы препрега на основе данной ткани и эпоксидного расплавного связующего.

Основные свойства экспериментальных образцов углепластика при температуре 20 °С на основе металлоуглеродной ткани марки ВТкУ-2.280М и эпоксидного расплавного связующего, полученные методом автоклавного формования указанного препрега (в числителе – минимальное и максимальное значение, в знаменателе – среднее):

Свойства	Значения свойств
Предел прочности при растяжении, МПа (ГОСТ Р 56785–2015)	<u>650–710</u> 680
Предел прочности при изгибе, МПа (ГОСТ Р 57866–2017)	<u>810–920</u> 860
Модуль упругости при изгибе, ГПа (ГОСТ Р 57866–2017)	<u>46–55</u> 52
Предел прочности при сжатии, МПа (ГОСТ Р 56812–2015)	<u>590–660</u> 620
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа (ГОСТ Р 57745–2017)	<u>59–67</u> 63

В результате проведенных исследований установлено, что металлоуглеродная ткань марки ВТкУ-2.280М пригодна для использования в качестве армирующего наполнителя при получении КМ по препреговой технологии. Наличие в объеме углекомпозиата медной проволоки приводит к снижению предела прочности при растяжении на 10%, по сравнению с аналогом – углепластиком ВКУ-39/ВТкУ-2.200, который производят на основе ткани со схожими параметрами из углеродных волокон без медной проволоки. По значениям пределов прочности при сжатии и изгибе углепластики находятся на одном уровне. Однако следует отметить, что экспериментальный композит получен методом послойной выкладки препрега на основе металлоуглеродной ткани марки ВТкУ-2.280М.

Основные свойства экспериментальных образцов углепластика при температуре 20 °С на основе препрега марки ВКУ-39/ВТкУ-2.200 и одного слоя препрега из металлоуглеродной ткани марки ВТкУ-2.280М (в числителе – минимальное и максимальное значение, в знаменателе – среднее):

Свойства	Значения свойств
Предел прочности при растяжении, МПа (ГОСТ 25.601–80)	<u>760–850</u> 800
Предел прочности при изгибе, МПа (ГОСТ 25.604–82)	<u>950–1000</u> 980
Модуль упругости при изгибе, ГПа (ГОСТ 25.604–82)	<u>57–58</u> 57
Предел прочности при сжатии, МПа (ГОСТ 25.602–80)	<u>660–730</u> 700
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа (ГОСТ Р 57745–2017)	<u>70–76</u> 72

В данном случае исследования показали, что наличие одного слоя препрега на основе металлоуглеродной ткани не оказывает значительного влияния на механические характеристики углепластика ВКУ-39/ВТкУ-2.200.

В настоящее время технические углеродные и гибридные ткани перестали быть материалом исключительно специального назначения. Тканые материалы из углеродных волокон широко используются для промышленного применения (автотюнинг, дизайн, строительство, производство спортивного инвентаря и др.).

Гибридный металлоуглеродный армирующий наполнитель может использоваться как самостоятельно – при получении изделий на его основе методом вакуумной инфузии, так и для переработки в препрег. Препрег из ткани марки ВТкУ-2.280М

рекомендуется применять в качестве поверхностного слоя – таким образом получают электропроводящее [15], экранирующее или декоративное покрытие для изделий из полимерных КМ.

Заключения

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» освоено производство 8 марок тканей, в том числе металлоуглеродной ткани марки ВТкУ-2.280М.

Отличительными особенностями гибкого ткацкого производства в ВЭТЦ ВИАМ, производственная мощность которого составляет $>30000 \text{ м}^2$ тканей различных марок в год, являются допустимость использования исходного сырья от разных поставщиков, а также возможность разработки технологии получения и освоение производства новых марок тканых углеродных и гибридных наполнителей для полимерных КМ с требуемыми свойствами и для применения в конкретном изделии.

Производимые углеродные ткани обладают стабильными характеристиками и предназначены для использования в качестве армирующего наполнителя в КМ.

Основной областью применения углеродных тканей является изготовление препрегов конструкционных углепластиков для изделий авиационной техники на основе эпоксидных связующих различных типов. Углеродные и гибридные ткани производства ФГУП «ВИАМ» также могут быть переработаны в изделие из полимерных КМ по технологиям вакуумной инфузии, пропитки под давлением, «мокрой» намотки и т. д.

В дальнейшем во ФГУП «ВИАМ» планируется расширение ассортимента выпускаемых тканых армирующих наполнителей для полимеркомпозитов, в том числе гибридных, на основе углеродных, стеклянных и других волокон.

Библиографический список

1. Non-crimp fabric composites: Manufacturing, properties and applications / ed. S.V. Lomov. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. 544 p.
2. Meola C., Boccardi S., Carlomagno G. Infrared Thermography in the Evaluation of Aerospace Composite Materials. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. 180 p.
3. 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.
4. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №9 (69). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.
5. Тимошков П.Н. Оборудование и материалы для технологии автоматизированной выкладки препрегов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №2 (41). С. 35–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-35-39.
6. Hexcel: офиц. сайт. URL: <http://www.hexcel.com> (дата обращения: 15.10.2020).
7. Porcher industries: офиц. сайт. URL: <http://www.porcher-ind.com> (дата обращения: 15.10.2020).
8. SGL Carbon: офиц. сайт. URL: <https://www.sglcarbon.com> (дата обращения: 15.10.2020).
9. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. №4. С. 331–334.
10. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

11. Сидорина А.И. Механические свойства полимерных композиционных материалов на основе российских высокопрочных углеродных наполнителей и полимерных матриц нового поколения // Химические волокна. 2018. №2. С. 16–19.
12. 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.
13. Сидорина А.И., Сафронов А.М. Разработка технологий изготовления углеродных тканей с высокой поверхностной плотностью // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. №6–7 (89). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-72-80.
14. Жидкова О.Г., Каштанов П.П., Туманин А.Н. Особенности проектирования композитной формообразующей оснастки для изготовления высокоточных размеростабильных зеркальных композитных антенн интегральной конструкции // Конструкции из композиционных материалов. 2019. №1. С. 36–44.
15. Каблов Е.Н., Гуняев Г.М., Ильченко С.И. и др. Конструкционные углепластики с повышенной проводимостью // Авиационные материалы и технологии. 2004. №2. С. 25–36.

УДК 678.747.2

С.И. Мишкин¹, С.С. Малаховский¹, А.Г. Гуняева¹, И.Н. Гуляев¹**ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО
В УГЛЕПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ
УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ВЫЖИГАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-59-66

Представлены результаты исследований по определению массового содержания связующего методом выжигания в конструкционных углепластиках на основе углеродного среднемодульного жгутового наполнителя, тканых углеродных наполнителей из высокопрочных волокон и эпоксидной полимерной матрицы. Показано, для каких углеродных композиционных материалов применим метод выжигания с целью определения содержания связующего, а также возможность выжигания углепластика в инертной среде. Проведен анализ полученных результатов.

Ключевые слова: углепластик, выжигание, углеродный наполнитель, содержание связующего в углепластике, терморезактивное связующее, термопласт, муфельная печь.

S.I. Mishkin¹, S.S. Malakhovskiy¹, A.G. Gunyaeva¹, I.N. Gulyaev¹**FEATURES OF DEFINITION THE RESIN CONTENT IN CARBON
FIBER REINFORCED PLASTICS BASED ON VARIOUS
TYPES OF CARBON FILLERS BY THERMO-OXIDATIVE
DESTRUCTION METHOD**

Research results on definition the mass content of the resin by thermo-oxidative destruction method in constructional CFRP based on the carbon medium-modulus carbon fillers, woven carbon fillers from high-strength fibers and epoxy polymeric matrix are presented. It is shown, which carbon composite materials the thermo-oxidative destruction method is applicable to determine the resin content and possibility application thermo-oxidative method in inert environment is tested. The analysis of the received results is carried out.

Keywords: CFRP, thermo-oxidative destruction, carbon filler, resin content in CFRP, thermosetting resin, thermoplastic, muffle furnace.

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

Углеродные полимерные композиционные материалы (ПКМ) нового поколения на основе терморезактивных полимерных матриц с легкостью конкурируют с известными традиционными металлическими материалами благодаря высоким механическим, физическим и эксплуатационным характеристикам. Уникальный комплекс свойств позволяет применять и внедрять углепластики при создании новых высокотехнологичных конструкций для космической, авиационной и машиностроительной отраслей [1, 2]. Изделия из углепластика могут выдерживать статические и динамические нагрузки, высокий уровень вибрации, истирание и трение в широком диапазоне температур, воздействие различных агрессивных сред и климатических факторов [3].

Стабильность физико-механических показателей в большей степени зависит от равномерного распределения связующего в процессе изготовления препрега из сухого наполнителя на пропиточной машине.

Содержание связующего в препреге при отработанной технологии пропитки варьируется в диапазоне ± 3 или даже $\pm 4\%$ (по массе) от заданного показателя [4]. Это связано не только с конструктивными особенностями современных пропиточных машин, но и с постоянно изменяющимися реологическими параметрами связующего в процессе пропитки, а также с непостоянством поверхностной плотности используемого наполнителя.

Содержание связующего в углепластике зависит не только от его изначального содержания в препреге, но и в большей степени от технологии изготовления углепластика. При автоклавном формовании главную роль играют температура и продолжительность, при которых прикладывается давление на отвакуумированный пакет препрега. При несвоевременном приложении давления связующее может вытечь в дренажный слой, что приведет к снижению объемной доли полимерной матрицы в углепластике, а это в свою очередь отразится на физико-механических характеристиках материала [5]. Поэтому для оценки свойств конечного изделия необходимо знать не только содержание связующего в препреге, но и соотношение основного компонентного состава (матрица–наполнитель) в готовом материале. Контроль параметров при производстве изделий является неотъемлемой частью технологического процесса, поэтому определение массового (или объемного) содержания связующего в углепластике является важным показателем качества продукции [6].

Наиболее распространенными методами определения связующего в углепластике, которые применяют на практике [7–9], являются:

- расчетный метод;
- травление в агрессивных средах;
- выжигание.

Каждый из методов обладает своими преимуществами и недостатками [10]. Расчетный метод является наименее точным и имеет большую погрешность, так как не учитывает возможные пустоты (поры) в пластике. Существуют также погрешность в средствах измерения геометрических форм образцов и вариативность значений плотности исходных компонентов (полимерной матрицы и наполнителя), которые присутствуют в формуле расчета. Преимуществами метода являются простота расчета, скорость получения результата и отсутствие потребности в использовании специального оборудования и химических реактивов.

Травление в агрессивных средах [7, 8] основано на химическом разложении полимерной матрицы. Определение объемного содержания армирующего наполнителя по данному методу предполагает, что полимерная матрица полностью разрушается под действием чаще всего минеральных кислот (например, серной кислоты) при отсутствии их разрушающего воздействия на армирующий наполнитель [11–13]. В действительности армирующий наполнитель в незначительной степени подвергается разложению со стороны кислоты, что приводит к погрешности в результате испытаний. Травление – более достоверный метод определения, чем выжигание, и не требует дорогостоящего оборудования. Однако необходимы химическая посуда, реактивы и соответствующая квалификация испытателя.

Метод травления лучше всего подходит для определения содержания связующего в углепластике, в полимерной матрице которых отсутствует термопласт. Это довольно простые связующие на основе различных видов смол и отвердителей. Однако современные тенденции показывают, что термореактивные связующие нового поколения

представляют собой сложные системы [14], в которых присутствует растворенный в смоле или введенный в качестве дисперсного наполнителя термопласт. Содержание термопласта может достигать 25–30% (по массе). Это приводит к тому, что связующие плохо растворяются в кислотах, а остатки термопласта могут оседать на волокнах, что в свою очередь приводит к недостоверным результатам [15]. Таким образом, для каждой сложной полимерной матрицы требуется разработка методики травления с учетом ее состава.

Выжигание [9] является одним из самых распространенных методов, используемых для определения объемного содержания компонентов в ПКМ. Чаще всего данный метод рекомендуется для определения содержания связующего в композиционных материалах на основе стеклянных и керамических волокон. Согласно ГОСТ 28006–88 допускается определение содержания связующего в углепластике при температуре 395 ± 5 °С. Данный стандарт разработан для углепластиков на основе углеродных наполнителей марок ЛУ, ЛУ-П, ЭЛУР различных модификаций. Преимуществами метода выжигания являются простота, доступность оборудования, относительная точность определения и невысокие требования к квалификации испытателя. Продолжительность испытания до нескольких дней – один из его недостатков.

Цель данной работы – исследование возможности применения метода выжигания для определения содержания связующего в конструкционных углепластиках на основе различных видов наполнителей и высокодеформативного расплавленного модифицированного связующего. Особенностью связующего является высокое содержание термопласта – до 25% (по массе).

Материалы и методы

Аппаратура

Выжигание углепластиков производили в атмосфере воздуха и инертной среде.

Выжигание в атмосфере воздуха выполняли в муфельной печи L5/11 фирмы Nabertherm (Германия).

Выжигание в атмосфере азота производили в печи для термообработки в контролируемой атмосфере Bertoncello Gamma HT фирмы G.B. F.Lli Bertoncello (Италия).

Взвешивание осуществляли на аналитических весах ViBRA HT/HTR-220CE с ценой деления 0,0001 г.

Объекты исследования

Объектами исследования выступали углеродные композиционные материалы на основе высокодеформативного эпоксидного связующего с высоким содержанием термопласта (до 25% (по массе)) и углеродных армирующих наполнителей, таких как:

- среднемодульный углеродный жгутовой наполнитель марки SYT55(S)-12K (типа Т-800);

- углеродная однонаправленная ткань полотняного плетения с термопластичным утком марки ВТкУ-3 из высокопрочного волокна марки SYT49(S)-12K (типа Т-700);

- углеродная равнопрочная ткань саржевого плетения марки ВТкУ-2.200 из высокопрочного волокна марки SYT45(S)-3К (типа Т-300).

В таблице приводятся свойства углеродных волокон производства КНР, задействованных в работе.

Используемые в работе плиты углепластика изготавливали толщиной не более 1 мм по ступенчатому режиму автоклавным методом формования, при этом в процессе формования обеспечивалось сохранение связующего в формируемом материале без его

вытекания. Автоклавный метод является традиционным и широко используемым способом формования в авиационной отрасли.

Свойства углеродных волокон

Свойства	Среднее значение свойств углеродного волокна марки		
	SYT45(S)-3K	SYT49(S)-12K	SYT55S-12K
Содержание аппрета, % (ASTM C613–14)	0,7	1,1	1,3
Линейная плотность, текс (ASTM D3776)	196	800	447
Плотность волокна, г/см ³ (ASTM D792)	1,79	1,79	1,80
Предел прочности при растяжении, МПа (ASTM D4018)	4450	5100	5900
Модуль упругости при растяжении, ГПа (ASTM D4018)	230	240	300
Относительное удлинение, % (ASTM D4018)	1,9	2,1	2,0

Методы исследования

Массовую долю наполнителя и связующего определяли в муфельной печи при температуре 395 ± 5 °С согласно ГОСТ 28006–88.

Выжигание в атмосфере воздуха производили по следующему режиму:

- нагрев до температуры 395 ± 5 °С;
- выжигание при температуре 395 ± 5 °С с циклом по 6 ч в сутки.

Выжигание в атмосфере азота производили по следующему режиму:

- нагрев до температуры 320 ± 5 °С;
- выдержка при заданной температуре 2 ч;
- нагрев до температуры 395 ± 5 °С;
- выжигание при температуре 395 ± 5 °С с циклом по 6 ч в сутки.

Для определения массового содержания связующего из плит углепластика вырезали образцы массой не менее 1,0 г. Количество образцов для каждой серии испытаний составляло не менее 6 шт.

Образец помещали в предварительно взвешенный тигель. Тигель с образцом взвешивали. Массу образца определяли по формуле

$$m_{\text{образца}} = m_{\text{тигля+образца}} - m_{\text{тигля}}.$$

Выжигание в атмосфере воздуха и азота производили до тех пор, пока масса тигля с образцом не станет постоянной и процент потери массы будет $< 1\%$. Один цикл выжигания составлял от 6 ч. После каждого цикла тигель помещали в эксикатор, где он остывал до комнатной температуры, а затем его взвешивали.

Для исключения влияния влаги на результаты эксперимента все образцы перед контрольным взвешиванием просушивали в шкафу в течение 40 мин при температуре 108 °С.

Результаты и обсуждение

Для проведения исследования изготовили плиты и подготовили по 6 образцов каждого материала. Расчетное содержание связующего в углепластике составляло от 34 до 39% (по массе). На рис. 1 приведены графики изменения массы каждого образца для различных углепластиков.

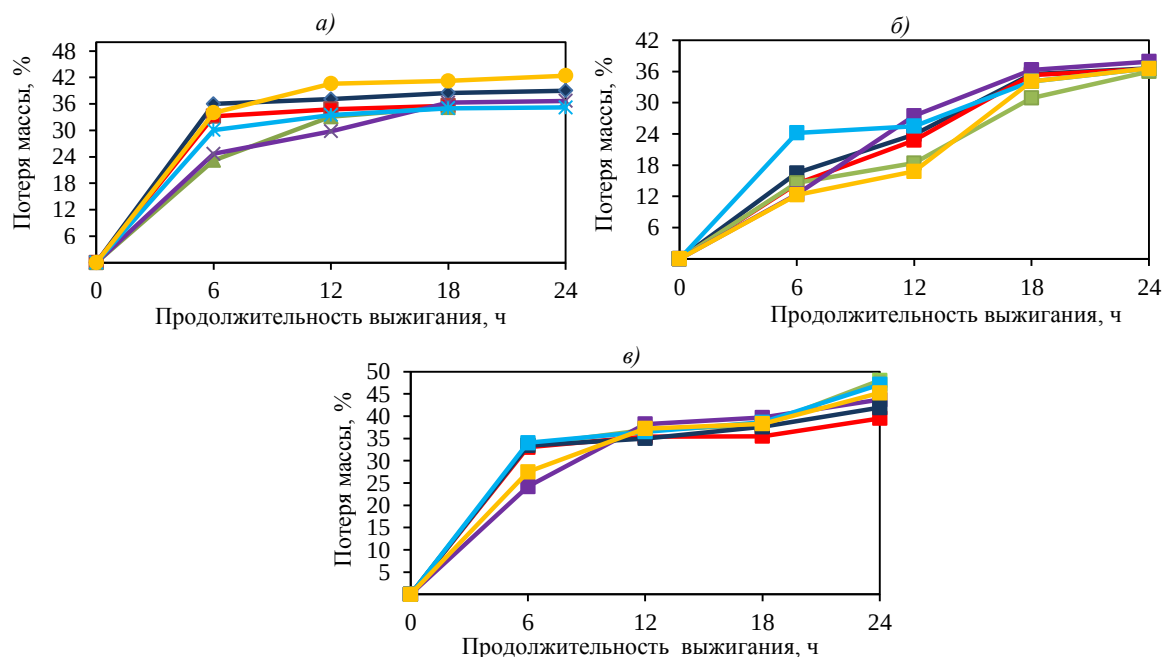


Рис. 1. Зависимость потери массы образцов углепластика на основе волокна марки SYT55(S)-12K (а), однонаправленной ткани марки ВТкУ-3 (б) и равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 (в) от продолжительности выжигания в атмосфере воздуха

На рис. 1, а показано, что потеря массы образцов углепластика на основе углеродного среднемодульного волокна марки SYT55(S)-12K в первый цикл (6 ч) выжигания составила 22–36% (по массе). Второй цикл выжигания показал потерю массы образцов 30–38% (по массе) от исходного значения, что требует дополнительного цикла выжигания, так как процесс проводится до стабилизации массы (изменение массы образцов между циклами не должно превышать 1%). При третьем цикле выжигания некоторые образцы углепластика практически не изменили свою массу, а часть образцов продемонстрировала ее потерю на 2–3% (по массе). Четвертый цикл выжигания показал, что все образцы углепластика изменили массу менее чем на 1% (по массе), что соответствует требованиям ГОСТ 28006–88, а также показывает выход на плато и завершение процесса выжигания связующего. Содержание связующего в углепластике на основе волокна марки SYT55(S)-12K составило от 36 до 41% (по массе), что с учетом погрешности подтверждает расчетные значения.

При выжигании образцов углепластика на основе однонаправленной ткани марки ВТкУ-3 (рис. 1, б) наблюдается постепенное увеличение потери массы после каждого цикла выжигания. К третьему циклу интервал потери массы образцов сужается от 30 до 35% (по массе), а при четвертом цикле составляет от 35 до 37% (по массе), что соответствует расчетному значению. Однако ни один образец не показал изменения массы между циклами <1%. Опыт выжигания образцов углепластика на основе среднемодульного волокна марки SYT55(S)-12K продемонстрировал, что эпоксидное связующее, модифицированное термопластом, практически полностью выгорает после 3 циклов. Потеря массы в образцах после третьего цикла указывает на протекающую термоокислительную деструкцию углеродного волокна, что приводит к погрешности в определении содержания связующего в углепластике на основе высокопрочного волокна марки SYT49(S)-12K.

Более выраженная закономерность наблюдается при выжигании образцов углепластика на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 (рис. 1, в). Из-за более

рыхлой структуры тканого наполнителя отмечают сходимость результатов после второго цикла выжигания на уровне 35–37% (по массе), что соответствует расчетному значению содержания связующего в углепластике. Проведение третьего цикла выжигания, которое должно показать стабилизацию значения потери массы образцов, наоборот, показало продолжение изменения массы на ~2% (по массе). Четвертый цикл подтвердил данную тенденцию. Таким образом, началась активная термоокислительная деструкция углеродного волокна марки SYT45(S)-3K. При выжигании в углепластике на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 добиться изменения потери массы образцов <1% (по массе) также не удалось.

На основании полученных результатов с целью уменьшения влияния кислорода воздуха на углеродное волокно проведено выжигание углепластика на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 в инертной среде (рис. 2). В атмосфере азота при аналогичных температурах после первого цикла выжигания потеря массы образцов составила от 16 до 19% (по массе). Дальнейшие циклы выжигания показали неизменность массы образцов. Продemonстрировано, что низкомолекулярные продукты эпоксидного связующего, модифицированного термопластом, в течение первого цикла выжигания разлагаются. При этом высокомолекулярные фракции без доступа кислорода не выгорают, а образуют коксовый остаток, который можно наблюдать на образцах. Оставшиеся продукты горения удаляли из камеры посредством вакуума. Сами волокна в бескислородной среде также не подвергаются деструкции, поэтому масса образцов стабильна даже после четвертого цикла выжигания.

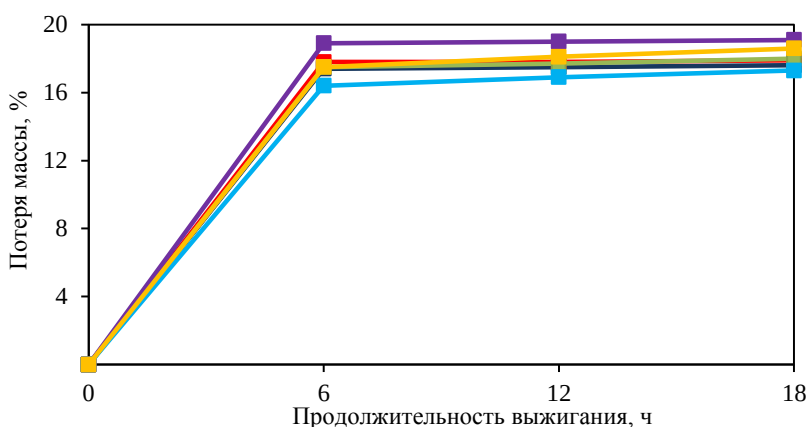


Рис. 2. Зависимость потери массы образцов углепластика на основе равнопрочной ткани марки ВТкУ-2.200 от продолжительности выжигания в инертной среде

Проведенные испытания по выжиганию в инертной среде доказали, что основной вклад в погрешность измерений по определению содержания связующего вносит деструкция углеродного волокна. Выжигание в данных условиях не позволяет определить содержание связующего, так как масса коксового остатка на волокнах зависит от количества матрицы в изначальном образце, и прямой перерасчет сделать не получится.

Заключения

Для определения содержания связующего в углепластике возможно применение метода выжигания, но только для углепластиков на основе определенных видов углеродных наполнителей. Установлено, что выжигание на воздухе позволяет достаточно точно определить массовое содержание связующего в углепластике на

основе среднемодульного углеродного волокна типа Т-800. Так, изменение массы $<1\%$ наблюдалось у углепластика на основе среднемодульного волокна марки SYT55(S)-12K уже после четырех циклов по 6 ч при температуре 395 ± 5 °С, и результат соответствовал расчетному значению, основанному на данных о содержании связующего в исходном препреге.

Для углепластиков на основе наполнителей из высокопрочных волокон марок SYT45(S)-3K (типа Т-300) и SYT49(S)-12K (типа Т-700) определение содержания связующего методом выжигания на воздухе имеет существенную погрешность, так как в присутствии кислорода при повышенных температурах данные виды углеродных волокон подвержены термоокислительной деструкции. Необходимо учесть следующее: многокомпонентность связующего и высокое содержание термопласта в его составе приводит к увеличению времени деструкции полимерной матрицы (~ 18 ч), что подвергает углеродные волокна большому температурным воздействиям.

Показано, что ГОСТ 28006–88 для определения содержания связующего действительно применим только к углепластикам на основе тех волокон, которые в процессе производства подвергаются высокотемпературным воздействиям, приобретая в своей структуре графитизированную часть и более плотную упаковку внутри волокна. К таким волокнам относят среднемодульные углеродные волокна типа Т-800, а также углеродные наполнители марок ЛУ, ЛУ-П, ЭЛУР, для которых и разработан данный стандарт.

Дополнительно опробовано выжигание углепластика в атмосфере азота. Анализ данных показал, что при выжигании в инертной среде при температуре 395 ± 5 °С изменения массы образцов не происходит уже после двух циклов по 6 ч. Связующее полностью не сгорает и переходит в коксовый остаток, что не позволяет определить массовое содержание связующего в углепластике.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Маркетинг материаловедения, авиастроения и промышленности: настоящее и будущее // Директор по маркетингу и сбыту. 2017. №5–6. С. 40–44.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
4. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. №4. С. 331–334.
5. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. 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. ГОСТ Р 56682–2015. Композиты полимерные и металлические. Методы определения объема матрицы, армирующего наполнителя и пустот. М.: Стандартинформ, 2016. 26 с.
8. ASTM D3171-11. Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials. 2011. Р. 1–11.
9. ГОСТ 28006–88. Лента углеродная конструкционная. Технические условия. М.: Госстандарт СССР, 1989. 15 с.

10. Ogin S.L., Brondsted P., Zangenberg J. Composite materials: constituents, architecture, and generic damage // *Modeling Damage, Fatigue and Failure of Composite Materials*. 2016. P. 3–23. DOI: 10.1016/B978-1-78242-286-0.00001-7.
11. Pavia J., Santos A., Rezende M. Mechanical and morphological characterizations of carbon fiber fabric reinforced epoxy composites used in aeronautical field // *Materials Research*. 2009. Vol. 12. No. 3. P. 367–374. DOI: 10.1590/S1516-14392009000300019.
12. Zhiqiang H., Sookhyun J., Jackyou N., Daekyum O. Comparative study of glass fiber content measurement methods for inspecting fabrication quality of composite ship structures // *Applied Sciences*. 2020. No. 10. P. 1–17. DOI: 10.3390/app10155130.
13. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы: учеб. пособие. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2013. Ч. 1. 118 с.
14. Диков И.А., Бойчук А.С. Способы определения объемной доли пор в полимерных композиционных материалах с помощью ультразвуковых методов неразрушающего контроля // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2017. №2 (50). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-10-10.
15. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.09.2020).

УДК 678.7

А.И. Ткачук¹, А.Г. Загора¹, К.И. Донецкий¹, А.А. Евдокимов¹**СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ БЫСТРОВОЗВОДИМЫХ МОСТОВЫХ СООРУЖЕНИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-67-74

Рассмотрены основные физико-химические, термомеханические и прочностные характеристики разработанных во ФГУП «ВИАМ» эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41, ВСВ-43. Установлено, что время технологической жизнеспособности данных связующих в диапазоне температур 20–25 °С составляет 120–130 мин, что позволяет перерабатывать их в изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ) достаточно больших габаритов. Инфузионные связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43 обладают близкими показателями прочности при изгибе, но ПКМ на основе связующего марки ВСВ-43 имеют более широкий диапазон температур эксплуатации. На основе данных связующих разработаны и паспортизованы углепластик марки ВКУ-51, а также стеклопластики марок ВПС-58 и ВПС-60Р. Кроме того, они применены при изготовлении шпунтовых ограждений и опор арочных элементов, а также профилированного настила конструкций быстровозводимого арочного моста из композиционных материалов, построенного в поселении Языково Ульяновской области.

Ключевые слова: эпоксивинилэфирные смолы, вязкость, время гелеобразования, полимерные композиционные материалы, безавтоклавное формование, вакуумная инфузия.

A.I. Tkachuk¹, A.G. Zagora¹, K.I. Donetskii¹, A.A. Evdokimov¹**POLYMERIC MATRIXES FOR COMPOSITE MATERIALS USED IN THE CONSTRUCTION OF QUICKLY BUILT BRIDGE STRUCTURES**

The main physico-chemical, thermomechanical and strength characteristics of the epoxy-vinyl-ether polymeric matrixes of the VSV-41 and VSV-43 brands developed at FSUE «VIAM» are considered. It is established that the time of technological viability of these polymeric matrixes in the temperature range of 20–25 °C is 120–130 minutes, which allows them to be processed into products made of polymer composite materials (PCM) of sufficiently large dimensions. Infusion polymeric matrixes of the VSV-41 and VSV-43 brands have similar bending strength indicators, but PCM based on the VSV-43 polymeric matrix have a wider range of operating temperatures. Based on these polymeric matrixes, carbon fiber of the VKU-51 brand, as well as fiberglass of the VPS-58 and VPS-60R brands were developed and certified. In addition, they are used in the manufacture of sheet pilings and supports of arched elements, as well as profiled flooring of structures of a quickly built arch bridge made of composite materials, built in the settlement of Yazykovo in the Ulyanovsk region.

Keywords: epoxy vinyl ether resins, viscosity, gelling time, polymer composite materials, vacuum infusion technology, autoclave-free molding.

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 при производстве изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) наибольшее распространение получили следующие перспективные безавтоклавные технологии: препрегово-вакуумное формование, метод пропитки под давлением (Resintransfermolding – RTM), вакуумно-инфузионный метод формования (Vacuum assisted resin transfer molding – VaRTM) и метод пропитки связующими пленочного типа (Resinfilminfusion – RFI) [1–4]. При изготовлении ПКМ данные технологии позволяют отказаться от дорогостоящих препрегов для автоклавного формования в пользу пакетов с высушенными наполнителями, состоящими из выложенных слоев ткани (преформ), полученных с применением ткачества и/или плетения.

Однако для изготовления деталей по вакуумной инфузионной технологии или методом пропитки под давлением используемые термореактивные полимерные связующие должны обладать следующим комплексом технологических свойств:

- длительной жизнеспособностью в период хранения перед технологической стадией пропитки детали. Этого можно достигнуть за счет использования двухкомпонентных полимерных композиций (полимерная составляющая/отвердитель);
- невысокой исходной вязкостью композиции и увеличенным интервалом технологической жизнеспособности, способствующим быстрому проведению процесса и снижению пористости готового изделия;
- гомогенностью полимерной композиции, обеспечивающей легкую пропитку без эффектов отфильтровывания гетерогенной составляющей волокнистым материалом угле- или стеклонеполнителя;
- коротким режимом формообразования и сравнительно невысокой температурой доотверждения, что является необходимым условием для обеспечения высокой энергоэффективности процесса получения деталей из ПКМ по данной технологии.

Эпоксидные смолы и связующие на их основе – самое универсальное семейство смол, применяемых для производства композитных конструкций. Однако, несмотря на широкое распространение эпоксидных связующих, они обладают такими недостатками, как низкая химическая стойкость к агрессивным коррозионным средам и относительно высокие показатели влагопоглощения, приводящие к преждевременной потере упруго-прочностных и термомеханических свойств изделий из ПКМ [5–8].

Наряду с эпоксидными смолами в строительной индустрии для производства ПКМ массовое применение нашли полимерные композиции на основе ненасыщенных полиэфирных смол [9, 10], главные преимущества которых – их промышленная доступность и невысокая стоимость. Отрицательными сторонами использования полиэфирных связующих в составе ПКМ являются плохая адгезия к наполнителю, низкая способность противостоять растягивающим и изгибающим нагрузкам, что приводит к образованию микротрещин в готовом изделии, высокому уровню влагонасыщения, сильной усадке отвержденных материалов.

Одним из самых перспективных типов смол, которые используют для создания композиций, перерабатываемых по технологии VaRTM, являются эпоксивинилэфирные смолы и их комбинации. Они представляют собой продукты взаимодействия широкого спектра эпоксидных смол с непердельными одноосновными органическими кислотами, чаще всего с метакриловой кислотой или ее гомологами. В ходе реакции получения непердельная кислота реагирует с эпоксидными группами, в результате чего образуется олигомер эпоксивинилэфирной смолы, в структуре которого присутствуют терминальные реакционноспособные двойные связи [11]. Эпоксивинилэфирные смолы – яркий пример смол, технологические свойства которых, с одной стороны, схожи с характеристиками полиэфирных смол, а с другой – с характеристиками эпоксидных смол. Однако самым важным показателем эпоксивинилэфирных смол и связующих на их основе является то, что их физико-механические свойства сопоставимы со

свойствами образцов отвержденных эпоксидных связующих. При этом наиболее ценные и значимые особенности данного класса смол и связующих на их основе – повышенная коррозионная и химическая устойчивость получаемых из них композиционных материалов к воздействию агрессивных сред различной природы, а также низкие показатели влагопоглощения в широких интервалах температур.

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны перерабатываемые по технологии вакуумной инфузии эпоксивинилэфирные связующие холодного отверждения марок ВСВ-41 (для изготовления шпунтовых ограждений) и ВСВ-43 (для изготовления опор арочных элементов и профилированного настила конструкций быстровозводимых мостовых сооружений, пригодных для проезда по ним автомобильного транспорта). На основе связующего марки ВСВ-41 разработан и паспортизован стеклопластик марки ВПС-60Р, а на основе связующего марки ВСВ-43 – углепластик марки ВКУ-51 и стеклопластик марки ВПС-58 [12, 13]. С использованием данных связующих получены низкодефектные изделия из ПКМ на основе различных наполнителей (угле-, стеклопластики или гибридный композит), обладающие конкурентоспособной стоимостью, высокой стойкостью к агрессивным средам и воздействию климатических факторов, а также необходимым комплексом термомеханических и упруго-прочностных свойств для обеспечения длительной эксплуатации ПКМ в широких интервалах температур.

В данной статье рассматриваются технологические и эксплуатационные характеристики эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43, разработанных во ФГУП «ВИАМ».

Работа выполнена применительно к созданию перспективных инновационных концептов «Легкие конструкции» и «Перспективный двигатель» в рамках стратегического направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Материалы и методы

Исходные реагенты. В работе использованы эпоксивинилэфирные связующие марок ВСВ-41 (ТУ1-595-12-1463–2014) и ВСВ-43 (ТУ1-595-12-1508–2015) производства ФГУП «ВИАМ». Связующие состоят из двух компонентов – А (эпоксивинилэфирная основа) и Б (отверждающая система), которые применяются в следующем соотношении, мас. ч.: 0,975 А и 0,025 Б.

Методы исследования. Реологические испытания образцов проводили:

- на ротационном визкозиметре Брукфильда марки DV-LVII+Pro – изотермический режим при температурах 20; 25 и 30 °С;

- на реометре AR2000ex фирмы TA Instruments – динамический режим в диапазоне температур 70–160 °С при скорости нагрева 2 °С/мин и скорости сдвига 1 с⁻¹.

Время гелеобразования измеряли на гелтаймере Gel Timer Gelnorm.

Теплофизические испытания проводили на дифференциальном сканирующем калориметре марки Netzsch (Германия) с интервалом рабочих температур от -100 до +400 °С и скоростью нагрева 10 °С/мин.

Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа осуществляли на приборе DMA 242C марки Netzsch (Германия) с диапазоном рабочих температур от -170 до +600 °С, со скоростью нагрева 5 °С/мин. Для проведения испытания готовили образцы размером 10×50 мм.

Физико-механические испытания при растяжении (ГОСТ 11262–2017) и статическом изгибе (ГОСТ 4648–2014) при температурах 20 и 120 °С проводили на разрывной машине TIRAtest 2300. Для каждой серии испытаний выбрано по 6 образцов отвержденных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43.

Результаты и обсуждение

Разработанные эпоксивинилэфирные связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43 представляют собой низковязкие двухкомпонентные композиции, состоящие из компонентов А и Б, пригодные для получения ПКМ. Данные связующие являются полимерными композициями холодного отверждения, перерабатываемыми по инфузионной технологии и способными к формообразованию в диапазоне температур от 15 до 40 °С. Оптимальный интервал температур, при котором следует проводить пропитку пакета наполнителя связующими, составляет 20–25 °С. На связующие выпущена нормативно-техническая документация: изготовление и поставка связующего марки ВСВ-41 – ТУ1-595-12-1463–2014, связующего марки ВСВ-43 – ТУ1-595-12-1508–2015. Основные физико-химические свойства эпоксивинилэфирных связующих приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43

Свойства	Значения свойств связующего марки	
	ВСВ-41	ВСВ-43
Время гелеобразования при температуре 40±2 °С, мин (не менее)	20–40	10–30
Кажущаяся вязкость при температуре 25±1 °С, Па·с	0,2–0,4	0,3–0,6
Температура стеклования отвержденного связующего, °С (не менее)	80	100
Время сохранения кажущейся вязкости менее 1 Па·с при температуре 25±1 °С, мин (не менее)	140	170
Плотность, г/см ³	1,15	1,17

Главными технологическими требованиями к полимерным связующим, перерабатываемым по инфузионным технологиям, являются реологические характеристики и их изменение со временем. Исследование процесса пропитки пакета наполнителя по данной технологии показало, что возможно использовать разработанные связующие с максимальным показателем вязкости до 0,6 Па·с при температурах пропитки до 25 °С. На рис. 1 представлено изменение вязкости эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43 при изотермической выдержке при температурах 20; 25 и 30 °С.

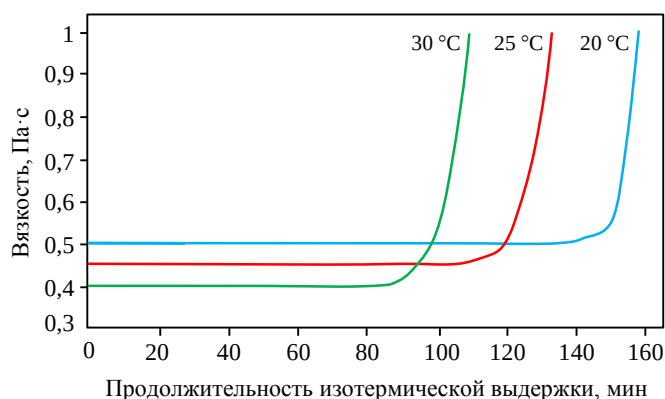


Рис. 1. Зависимость кажущейся вязкости эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43 от продолжительности изотермической выдержки при температурах 20; 25 и 30 °С

Как видно из реологических кривых, начальная вязкость связующего при температуре 25 °С составляет 0,45 Па·с и практически не возрастает в течение 120–130 мин. Этот показатель времени следует считать технологической

жизнеспособностью разработанного эпоксивинилэфирного связующего марки ВСВ-43. Следует отметить, что даже при «летней» комнатной температуре (30 °С) технологическая жизнеспособность связующего составляет не менее 80 мин: таким образом, у технологов появляется возможность проведения качественного процесса пропитки инфузионного пакета. В случае переработки связующего при более низких температурах продолжительность технологической жизнеспособности повышается до 1,5 ч – для температуры 25 °С и >2,0 ч – для температуры 20 °С.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены процессы отверждения эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43 (табл. 2).

Таблица 2

Реакционная активность эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43

Характеристики процесса отверждения		Значения свойств связующего, отверждаемого со скоростью нагрева 10 град/мин, марки	
		ВСВ-41	ВСВ-43
Нормированный тепловой эффект реакции отверждения, Дж/г		361,0	347,0
Температурный интервал пика (метод ДСК), °С	$T_{\text{начало}}$	67,0	59,0
	$T_{\text{пик}}$	92,0	85,0
	$T_{\text{конец}}$	176,0	185,0

Эпоксивинилэфирные смолы, как и ненасыщенные полиэфирные смолы, содержат двойные связи, которые в результате процесса радикальной полимеризации реагируют между собой, образуя межмолекулярные сшивки. При этом формообразование связующего в процессе отверждения сопровождается образованием трехмерной сетки, вследствие чего наблюдается переход жидкой фазы в нетекучее и неплавкое состояние – твердый, стеклообразный материал.

Формирование трехмерной структуры при отверждении эпоксивинилэфирных композиций представляет собой достаточно сложный многоступенчатый процесс, который, как правило, сопровождается экзотермическими эффектами различной величины. Таким образом, регистрация тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов, химических реакций, а также определение кинетических параметров процесса полимеризации позволяют подобрать оптимальный температурный режим отверждения связующего.

Сравнение характеристик процессов отверждения эпоксивинилэфирных связующих методом ДСК со скоростью нагрева 10 град/мин показало, что они имеют схожий тепловой эффект, однако процесс активной полимеризации для связующего марки ВСВ-43 начинается на 8 °С ниже, чем для связующего марки ВСВ-41. Максимальная скорость полимеризации наблюдается при температурах 85–92 °С и завершается в области температур >185 °С для связующего марки ВСВ-43 и 176 °С для связующего марки ВСВ-41 (табл. 2). Более высокая реакционная способность связующего марки ВСВ-43 объясняется различием в химической природе ингибирующих добавок в его составе, по сравнению со связующим марки ВСВ-41. После израсходования ингибитора начинается процесс полимеризации, т. е. взаимодействие инициатора (радикала) с двойными связями эпоксивинилэфирных смол.

Проведены исследования физико-механических характеристик и теплостойкости (табл. 3) отвержденных эпоксивинилэфирных композиций (использован метод динамического механического анализа – ДМА).

**Физико-механические и термомеханические свойства
эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43**

Свойства	Значения свойств связующего марки	
	ВСВ-41	ВСВ-43
Температура стеклования (метод ДМА), °С	80	102
Предел прочности при статическом изгибе при температуре 20 °С, МПа	115	120
Модуль упругости при статическом изгибе при температуре 20 °С, ГПа	3,2	3,3

Как видно из данных, представленных в табл. 3, связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43 имеют схожие упруго-прочностные характеристики, однако для отвержденных образцов на основе связующего марки ВСВ-43 наблюдаются более высокие показатели температуры стеклования (выше на 20 °С).

Таким образом, в зависимости от технических требований, предъявляемых заказчиком к разрабатываемому материалу, можно подобрать наиболее подходящие связующие. Связующее марки ВСВ-43 характеризуется более высокой теплостойкостью, однако обладает более длительным временем формообразования при комнатной температуре, по сравнению со связующим марки ВСВ-41. На его основе паспортизованы углепластик марки ВКУ-51 и стеклопластик марки ВПС-58, предназначенные для использования в качестве арочной оболочки и листов профилированного настила в конструкциях быстровозводимых арочных мостов, работающих в диапазоне температур от -45 до +60 °С. На основе связующего марки ВСВ-41 паспортизован стеклопластик марки ВПС-60Р, эксплуатирующийся в диапазоне температур от -50 до +50 °С.

На основе эпоксивинилэфирных связующих марок ВСВ-41 и ВСВ-43, разработанных совместно ФГУП «ВИАМ» и АО «НИИграфит», проведена большая работа по разработке угле- и стеклопластиков, а также технологий для производства быстровозводимых арочных мостов из композиционных материалов (рис. 2 и 3). Первый в России мост построен по данной технологии за 3,5 месяца в районном поселении Языково Ульяновской области [14–16]. Мост может выдерживать нагрузку до 100 т, имеет длину пролета 11,98 м, долгое время не требует капитальных вложений и постоянно контролируется системой мониторинга. При этом стоимость мостового сооружения практически не отличается от стоимости мостов, построенных по традиционным технологиям. Однако применение ПКМ нового поколения позволяет увеличить срок полезного использования мостового сооружения более чем на 50 лет.

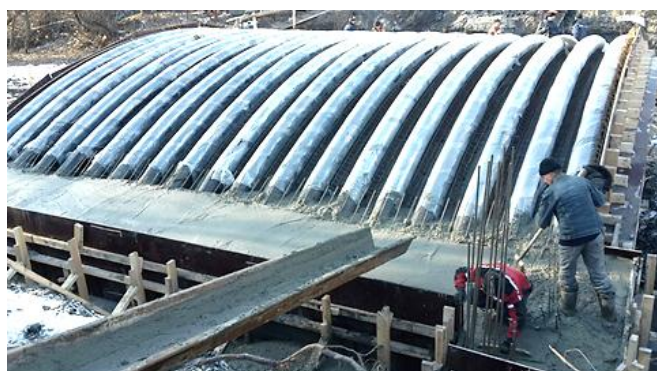


Рис. 2. Один из этапов строительства моста



Рис. 3. Арочный мост, изготовленный с применением углепластиковых арочных элементов и листов стеклопластикового профилированного настила (а), и укрепление береговой линии водоема с использованием стеклопластиковых шпунтов (б)

Заключения

Эпоксивинилэфирные связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43, разработанные во ФГУП «ВИАМ», нашли применение в строительной промышленности, а именно – использованы при изготовлении шпунтовых ограждений и опор арочных элементов, а также профилированного настила конструкций быстровозводимого арочного моста из композиционных материалов, построенного в поселении Языково Ульяновской области и пригодного для проезда по нему автомобильного транспорта. На основе данных связующих разработаны и паспортизованы углепластик марки ВКУ-51 и стеклопластики марок ВПС-58 и ВПС-60Р. Связующие марок ВСВ-41 и ВСВ-43 обладают схожими механическими свойствами, однако связующее марки ВСВ-43 имеет более высокую температуру стеклования. Связующее марки ВСВ-41 характеризуется меньшей продолжительностью формообразования, по сравнению со связующим марки ВСВ-43, а ПКМ на его основе могут эксплуатироваться в диапазоне температур от -45 до $+60$ °С.

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. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
4. Постнова М.В., Постнов В.И. Опыт развития безавтоклавных методов формования ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-4-6-6.
5. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №10. С. 18–27.
6. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
7. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Принципы «зеленой химии» в перспективных технологиях изготовления изделий из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S2. С. 24–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s2-24-28.

8. 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.
9. Воробьев А. Полиэфирные смолы // Компоненты и технологии. 2003. №32. С. 182–185.
10. Dholakiya B. Unsaturated Polyester Resin for Specialty Applications // Polyester. Intech Open. 2012. Chapter 7. P. 400.
11. Gooch J.W. Vinyl Ester Resin // Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer Science Business Media, LLC, 2011. 794 p.
12. 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.
13. Донецкий К.И., Караваев Р.Ю., Цыбин А.И., Вешкин Е.А., Михалдыкин Е.С. Конструкционный стеклопластик для изготовления элементов шпунтовых ограждений // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-56-64.
14. Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Цыбин А.И. Связующие для полимерных композиционных материалов строительного назначения // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №8. С. 13–17.
15. Мурашов В.В., Слюсарев М.В., Евдокимов А.А. Контроль качества оболочек арочных элементов наземных частей опор быстровозводимых мостовых сооружений из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №7 (43). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-10-10.
16. 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: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.

УДК 629.7.023.224

К.М. Хмелева¹, И.А. Козлов¹, Я.Ю. Никитин¹, А.А. Никифоров¹**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ЗАЩИТНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, РАБОТАЮЩИХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-75-86

Представлен обзор зарубежной научно-технической литературы в области защитных гальванических покрытий для жаропрочных сплавов на основе никеля и γ -TiAl. Рассмотрены различные виды и системы легирования гальванических покрытий, которые могут быть использованы для защиты деталей горячей части газотурбинных двигателей от высокотемпературной сульфидно-оксидной коррозии при температурах эксплуатации до 1000 °С. Приведены данные по влиянию технологии нанесения, состава электролита, добавок на свойства покрытий, морфологию отдельных покрытий, а также результаты коррозионных испытаний некоторых покрытий.

Ключевые слова: сульфидно-оксидная коррозия, электроосаждение покрытий, коррозионная стойкость, жаропрочный сплав, композитные покрытия, окисление.

К.М. Khmeleva¹, I.A. Kozlov¹, Ya.Yu. Nikitin¹, A.A. Nikiforov¹**MODERN TRENDS OF PROTECTIVE GALVANIC COATINGS WORKING AT HIGH TEMPERATURES (review)**

Provides an overview of foreign scientific and technical literature in the field of protective galvanic coatings for heat-resistant alloys based on nickel and γ -TiAl. Various types and systems of alloying of galvanic coatings are considered, which can be used to protect parts of the hot part of gas turbine engines from high-temperature sulfide-oxide corrosion at operating temperatures up to 1000 °C. Data on the influence of the deposition technology, electrolyte composition, additives on the properties of coatings, the morphology of individual coatings, as well as the results of corrosion tests of some coatings are presented.

Keywords: hot corrosion, electrodeposition coating, corrosion resistance, high-temperature alloy, composite coating, oxidation.

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

Надежная работа газотурбинных двигателей (ГТД) и установок в значительной мере зависит от работоспособности особо ответственных деталей, к которым относятся лопатки турбины. Для изготовления лопаток турбины наиболее широко применяются жаропрочные никелевые сплавы [1–5], перспективными являются жаропрочные интерметаллидные титановые γ -сплавы [6–11], по совершенствованию композиций и освоению технологии изготовления которых в настоящее время ведутся работы [12–14].

В процессе эксплуатации лопатки испытывают воздействие высоких температур, что может приводить к их значительному окислению, а также воздействие коррозионно-активных агентов (хлоридов, сульфидов), которые в сочетании с высокой температурой могут инициировать высокотемпературную солевую (сульфидно-оксидную, хлоридную)

коррозию. Для защиты лопаток турбины ГТД и установок от окисления, а также от высокотемпературной солевой коррозии достаточно широко используют ионно-плазменные покрытия, которые, наряду с достоинствами, имеют и ряд недостатков: высокая стоимость покрытий, дорогостоящее оборудование для их нанесения, необходимость разработки специальной оснастки для сложнопрофильных деталей, сложность удаления покрытий при ремонте.

Одним из наиболее недорогих и распространенных способов нанесения покрытий на металлические материалы является электроосаждение покрытий в гальванической ванне. Благодаря созданию слоистой структуры и применению различных систем легирования гальванические покрытия способны существенно повысить свойства основного материала, включая его коррозионную стойкость. Электроосаждение покрытий в гальванической ванне позволяет обеспечить высокое качество наносимых покрытий при высокой производительности процесса, а также контролировать химический состав и толщину покрытия.

Таким образом, гальванические покрытия могут представлять определенный интерес с точки зрения их возможного применения для защиты деталей турбины от окисления и высокотемпературной солевой коррозии.

Цель данной работы – обзор гальванических покрытий с возможностью эксплуатации до температуры 1000 °С для обеспечения защиты жаропрочных никелевых и интерметаллидных титановых γ -сплавов.

Материалы и методы

Исследования в области защитных гальванических покрытий для материалов из жаропрочных никелевых сплавов проводятся ведущими научными коллективами и в настоящее время. Наряду с осаждением сплавов никеля гальваническим методом встречаются и многослойные комбинированные покрытия, свойствами которых можно управлять путем подбора режима диффузионных процессов. В частности, установлено, что модифицирование гальванически осажденного на никелевый сплав покрытия системы Ni/Ni–Co путем нанесения алюмосодержащей суспензии может существенно замедлить (более чем в 2 раза) скорость образования сульфидных фаз никелевых сплавов за счет снижения скорости диффузии серы при температурах до 1000 °С [15].

Процесс формирования покрытия осуществляли в два этапа. На первом этапе осаждали никелевое покрытие, легированное кобальтом, из электролита следующего состава, г/л [16]: 200 никеля сернокислого, 35 никеля хлористого, 40 кобальта сернокислого, 30 борной кислоты, 0,6 лаурилсульфата натрия.

На втором этапе для увеличения жаростойкости наносимых гальванических покрытий поверхность жаропрочного никелевого сплава дополнительно легировали алюминием путем нанесения суспензии, состоящей из алюминиевого порошка с размером частиц <20 мкм, растворенного в поливиниловом спирте, с последующей термической обработкой в среде инертного газа [17–20].

Основную роль в формировании защитного покрытия играют диффузионные процессы алюминия в слои нанесенных гальванических покрытий на основе никеля, что позволяет сформировать фазу β -NiAl на поверхности образцов. Одновременно с этим следует отметить присутствие кобальта, входящего в состав гальванического покрытия и являющегося элементом, повышающим защитную способность покрытия на основе фазы β -NiAl [21, 22]. Таким образом, наличие Co может ослабить образование сульфидных фаз и способствовать образованию защитной окалины при более низкой концентрации окислительных элементов в покрытии в процессе сульфидной коррозии. Однако утверждается, что необходимо некое компромиссное решение при использовании кобальта. При наличии хлоридов его присутствие может вызвать интенсификацию коррозионного процесса никеля.

Проведенные сравнительные ускоренные коррозионные испытания позволили подтвердить теоретические предположения о повышении коррозионной стойкости никелевого сплава благодаря модифицированию гальванического покрытия кобальтом. Наименьшее изменение массы наблюдается на образцах жаропрочного никелевого сплава с никелевым покрытием, легированным кобальтом, по сравнению с образцами без покрытия, алитированным образцом, а также с никелевым покрытием с дополнительным алитированием (рис. 1) [16].

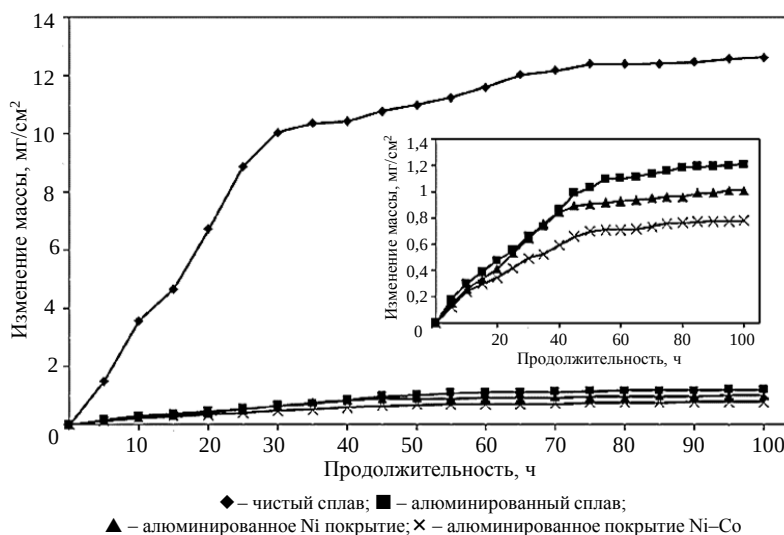


Рис. 1. Изменение массы четырех образцов при испытаниях на сульфидно-окислительную коррозию при температуре 900 °C [16]

Покрyтия на основе сплава системы Ni–Co, осажденные гальваническим методом, являются наиболее интересными для исследований, что подтверждается работой [23]. В отличие от рассмотренного ранее способа нанесения кобальтсодержащих покрyтий, авторы исследуют технологию нанесения покрyтия за одну стадию. Исследования направлены на установление влияния на свойства и структуру вводимых в электролит наночастиц карбида кремния (SiC) средним размером 20 нм. В работе [23] за основу взят следующий состав электролита, г/л: 250 никеля сернокислого, 40 никеля хлористого, 40 борной кислоты, 50 сернокислого кобальта, 0,35 лаурилсульфата натрия.

Введение наночастиц карбида кремния (до 20 г/л) вызывает большой интерес благодаря их уникальным механическим свойствам, термостойкости, стойкости к окислению, коррозионной и износостойкости [24–29]. В связи с особенностями электролитов, имеющих осадок в виде наночастиц, технологический процесс имеет некоторые отличия от традиционного осаждения. Осажденное покрытие представляет собой металломатричную композицию [30, 31].

Результаты и обсуждение

Результаты электрохимических исследований позволили установить, что включение наночастиц SiC в металлическую матрицу значительно повышает коррозионную стойкость покрyтий из сплавов системы Ni–Co. Наибольшая коррозионная стойкость получена для нанокомпозитных покрyтий системы Ni–Co/SiC, содержащих 8% (объемн.) наночастиц карбида кремния. Предполагают, что на поверхности покрyтия формируются локализованные микроячейки, уменьшающие эффективную металлическую поверхность и затрудняющие распространение коррозионных процессов по всему объему покрyтия (рис. 2).

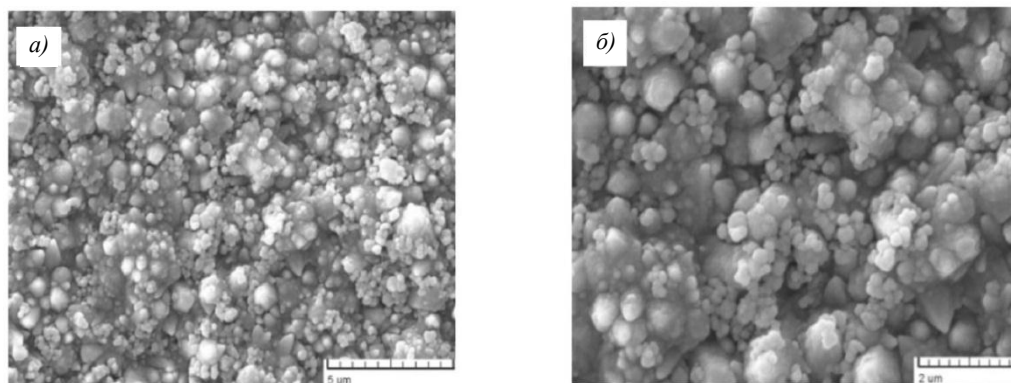


Рис. 2. Морфология поверхности композитного покрытия Ni-Co/SiC (*a* – $\times 15000$; *б* – $\times 30000$) [23]

Применение наночастиц для гальванических покрытий – одно из направлений исследований последнего десятилетия. В работе [32] предложен вариант модифицирования частицами оксида железа (Fe_2O_3) средним размером 1,2 мкм гальванического покрытия на основе сплава системы Ni-Co.

Технология формирования включала как гальваническое осаждение, так и последующую термическую обработку [33], в процессе которой при температуре 1000 °C на воздухе в течение 6 ч на поверхности образцов никеля образовывалось композиционное покрытие системы NiO- Fe_2O_3 , содержащее частицы оксидов никеля и железа.

По результатам коррозионных исследований покрытие системы Ni-Co- Fe_2O_3 обеспечивает существенное увеличение коррозионной стойкости чистого никеля (рис. 3).

Предполагают, что сформованная пленка ((Ni, Co)O/(Ni, Co)- Fe_2O_4) вносит вклад в защиту поверхности от проникновения солей в основной металл и предотвращает сильное коррозионное воздействие за счет образующейся оксидной фазы NiFe_2O_4 , распределенной вдоль границ зерен покрытия [32].

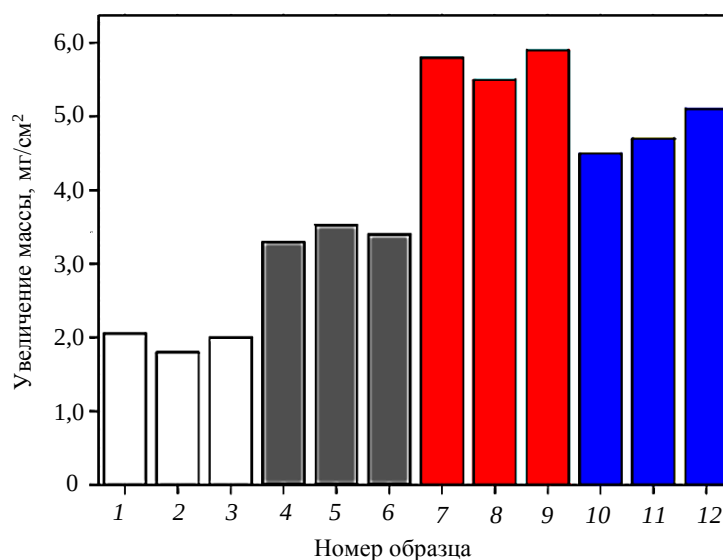


Рис. 3. Изменение массы трех образцов чистого никелевого сплава, окисленного никелевого сплава и окисленного никелевого сплава с защитным композитным покрытием Ni-Co- Fe_2O_3 после коррозионных испытаний при температуре 960 °C (окисленные композитные покрытия после коррозионных испытаний в течение 15 ч (1, 2, 3) и 30 ч (4, 5, 6); никелевый сплав (7, 8, 9) и окисленный никелевый сплав (10, 11, 12) после коррозионных испытаний в течение 15 ч) [32]

Наряду с гальваническими покрытиями системы Ni–Co проводятся исследования возможности модифицирования никелевых покрытий молибденом [34]. В работе предложены варианты использования послойного строения защитного покрытия из слоя системы Ni–Mo, обладающего высокими защитными свойствами и термической стабильностью [35, 36], а также композитного слоя системы Ni–Mo, армированного частицами Al_2O_3 размером 40 ± 5 нм. Отличительная особенность данной технологии – применение импульсного тока с частотой 400 Гц и скважностью 20 и 90%. Осаждение осуществляли на стали. Следует отметить, что полный спектр коррозионных испытаний не проведен, однако выдвинуты предположения о существенном торможении коррозионного процесса за счет послойного строения сформированного покрытия.

Данное направление исследований развито в работе [37], где проведен анализ влияния технологических режимов осаждения композитного покрытия Al_2O_3 при различных плотностях тока осаждения: 2, 4, 6 и 8 А/дм^2 . Установлено, что этот показатель оказывает существенное влияние на морфологию поверхности (рис. 4): с увеличением плотности тока содержание молибдена в покрытии уменьшается, а коррозионная стойкость таких покрытий существенно снижается. Распределение частиц оксида алюминия по объему покрытия не изменяется в зависимости от рассматриваемых токовых режимов.

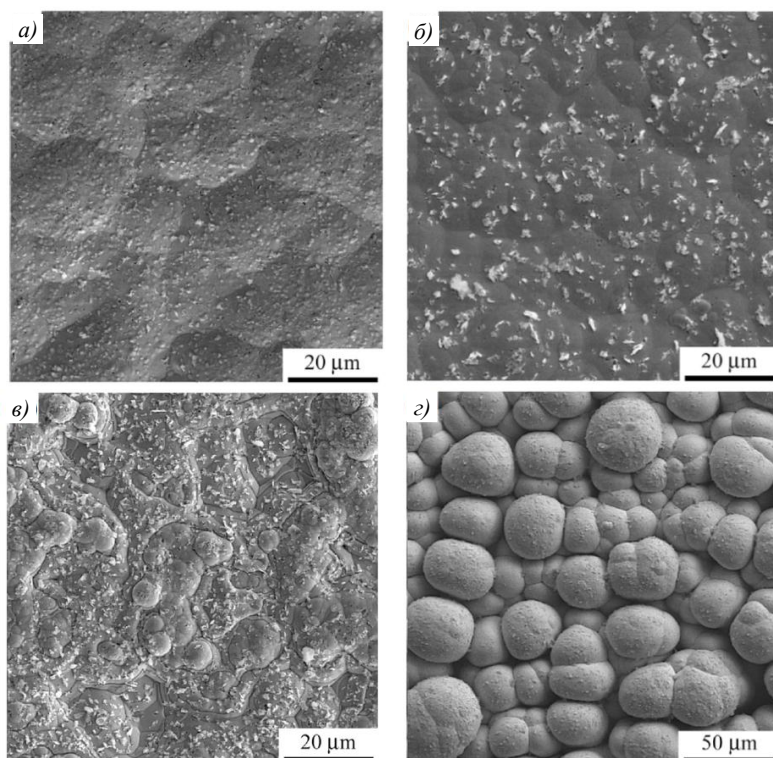


Рис. 4. Морфология поверхности композитных покрытий, осажденных при плотности тока 2 (а), 4 (б), 6 (в) и 8 А/дм^2 (г) [37]

Введение в электролит никелирования частиц оксида алюминия проведено и в работе [38]. При этом использовали частицы оксида алюминия размером 1 мкм (рис. 5).

По результатам исследований установлено негативное влияние частиц Al_2O_3 – нарушается равномерная кристаллическая структура, характерная для гальванических никелевых покрытий. Некоторые частицы Al_2O_3 не полностью покрываются слоем металла и выступают из никелевой матрицы или образуют поверхностные впадины, увеличивая шероховатость композитного покрытия.

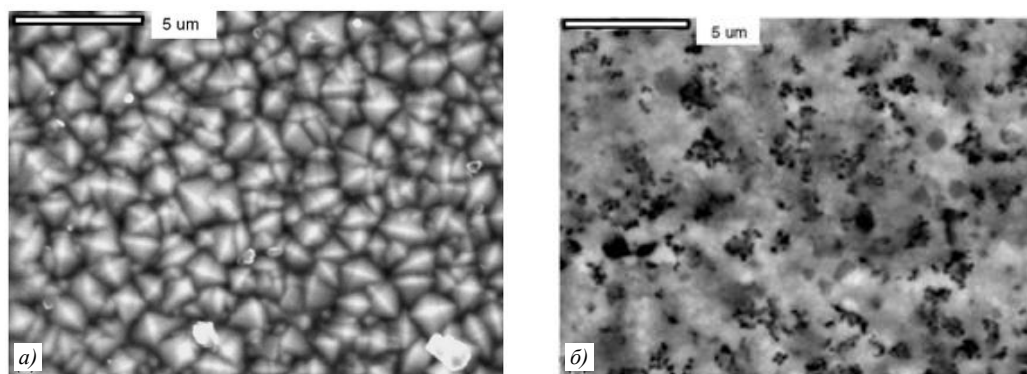


Рис. 5. Морфология поверхности никелевого покрытия [38] без наноразмерных частиц (а) и модифицированного 6% (по массе) частиц Al_2O_3 (б)

Покрyтия из электролитов, содержащих частицы хрома или оксида алюминия, обеспечивают высокую скорость образования окалина на металлических материалах. Например, во время коррозии в расплаве солей $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--NaCl}$ композитное покрытие состава (здесь и далее – в % (по массе)) Ni--11Cr , сформированное с использованием частиц Cr размером 33 нм, образует окалину (оксида хрома) в течение очень короткой начальной и переходной стадий, в то время как в тот же период на осажденном сплаве состава Ni--20Cr , имеющем крупное зерно, окалина не образовывалась, а потеря массы существенно возросла [39].

Исследования по модифицированию гальванических никелевых покрытий получили продолжение в работах [39–42], где описано получение бинарных композиций на основе систем Ni--Cr и Ni--Al , обладающих высокими коррозионными свойствами при высокотемпературном окислении и сульфидно-оксидной коррозии.

В работе [43] рассмотрен вопрос синергетического эффекта от ведения сразу двух вариантов субмикронных частиц. Осаждение композиционного покрытия системы Ni--Cr--Al проводили на чистый никель. Средний размер наночастиц Cr и Al составлял 62 и 85 нм соответственно.

По результатам исследований установлено, что наночастицы в никелевом покрытии, которое является матрицей, диспергированы беспорядочно. На рис. 6, а они обозначены сплошными и штриховыми кружками соответственно. Для сравнения приведена структура сплава состава Ni--6Cr--7Al , полученного дуговой плавкой в вакууме при температуре 1600 °С и с последующим отжигом в вакууме в течение 48 ч при температуре 1000 °С (рис. 6, б). Сплав состоит из твердого раствора на основе Ni (γ -фаза) с большим размером зерна (обычно >500 мкм).

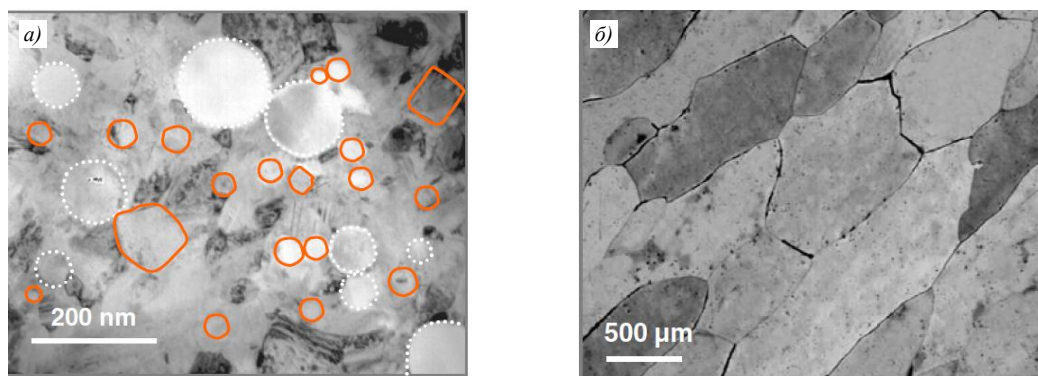


Рис. 6. Структура системы Ni--Cr--Al [44], полученная гальваническим методом с применением наночастиц Cr и Al (а) и дуговой плавкой в вакууме (б)

На рис. 7 показана кинетика сульфидно-оксидной коррозии на воздухе при температуре 900 °С гальванического покрытия состава Ni–6Cr–7Al и его аналога из сплава. Разница величин скорости коррозии отличается на порядок, что подтверждают теоретические предположения в работе [43].

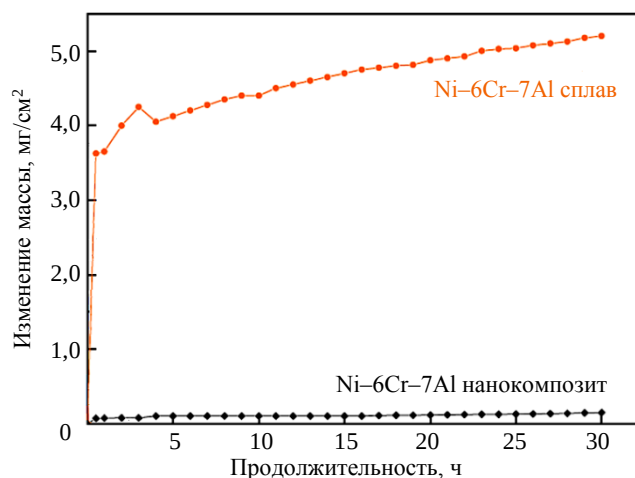


Рис. 7. Зависимость изменения массы нанокompозита Ni–6Cr–7Al и электродугового сплава Ni–6Cr–7Al от продолжительности испытания на стойкость к сульфидно-оксидной коррозии [44]

Таким образом, нанокompозит состава Ni–6Cr–7Al, полученный совместным электроосаждением никеля с наночастицами алюминия и хрома, демонстрирует высокую стойкость к сульфидно-оксидной коррозии при испытаниях в течение 30 ч при температуре 900 °С. Это достигается благодаря высокой скорости образования оксида алюминия, имеющего плотную и сплошную структуру, препятствующей проникновению коррозионно-активных компонентов к поверхности защищаемого металла.

Следует отметить, что гальванические покрытия поверхности деталей ГТД могут использоваться на подготовительной стадии для последующего нанесения теплозащитных или эрозионностойких покрытий [44–48]. При длительных сроках службы возможны деградация покрытий за счет истощения алюминия в покрытии или диффузионные процессы между покрытиями и подложкой. В работах [49–51] предложен вариант осаждения покрытия системы Ni–Re на никелевые сплавы для предотвращения диффузионных процессов защитных покрытий в основной материал.

По результатам исследований установлено, что барьерный слой эффективно предотвращает диффузию легирующих элементов, таких как W, Mo и Fe, из никелевого жаропрочного сплава и препятствует диффузии Al, Cr и Co из защитного покрытия. Одновременно с этим удалось оптимизировать равномерность нанесения покрытия, добиться отсутствия микротрещин, минимального внутреннего напряжения, максимальной плотности и шероховатости поверхности подложки за счет подбора технологических режимов нанесения.

Исследования и разработка защитных покрытий ведутся не только для никелевых сплавов, но и для сплавов на основе кобальта [52]. Большое распространение получили покрытия на основе системы Co–Mo. Они сочетают ценные качества – например, такие покрытия более прочные и термически устойчивые, чем чистый молибден. В настоящее время технология осаждения таких покрытий получила новый импульс в развитии за счет необходимости повышения устойчивости поверхности деталей газовых турбин к окислению и ползучести. Проведены исследования влияния технологических параметров осаждения покрытий на основе системы Co–Mo–Re.

По результатам исследования электроосаждения сплава системы Co–Mo–Re из сложного цитратного электролита установлено, что существует возможность осаждения сплава с образованием сплава не только по электрохимическому, но также и по химико-каталитическому механизму. Качественные покрытия с плотной структурой и высокой адгезией к подложке формируются при $\text{pH}=3,5$ независимо от использования токового режима [53].

Развитие технологий гальванических покрытий также необходимо и для защиты титановых сплавов, в частности сплавов $\gamma\text{-TiAl}$, которые имеют большие перспективы в современном двигателестроении [44–51, 54]. Значительный интерес представляет применение гальванического покрытия на основе SiO_2 [55].

По результатам исследований установлено, что для повышения устойчивости к высокотемпературному окислению сплава $\gamma\text{-TiAl}$ возможно использовать данный тип покрытия (рис. 8). Результаты показали, что пленка SiO_2 может обеспечить хорошую защиту сплава $\gamma\text{-TiAl}$ при температуре 900°C от высокотемпературного окисления на воздухе.

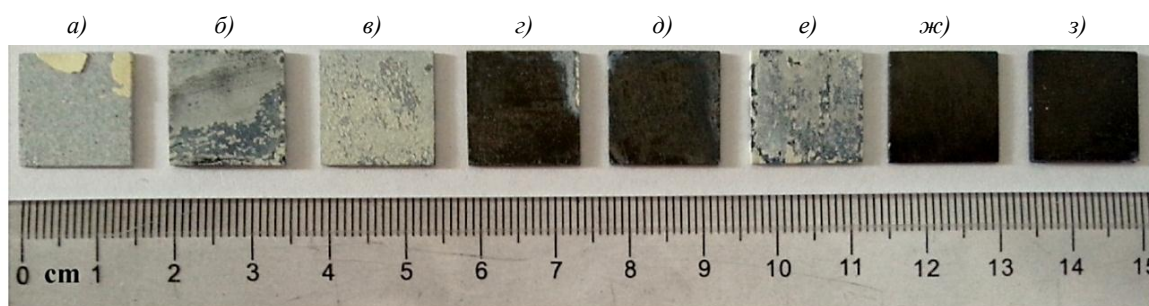


Рис. 8. Оптическое изображение сплава $\gamma\text{-TiAl}$ без покрытия (а) и с покрытием SiO_2 (б–з) после термического окисления при температуре 900°C в течение 100 ч. Пленка SiO_2 сформирована при плотности тока 1 A/cm^2 в течение 100 (б), 200 (в), 300 (г) и 600 с (д), а также при плотностях тока $0,5$ (е), $1,5$ (ж) и 2 A/cm^2 (з) в течение 300 с [56]

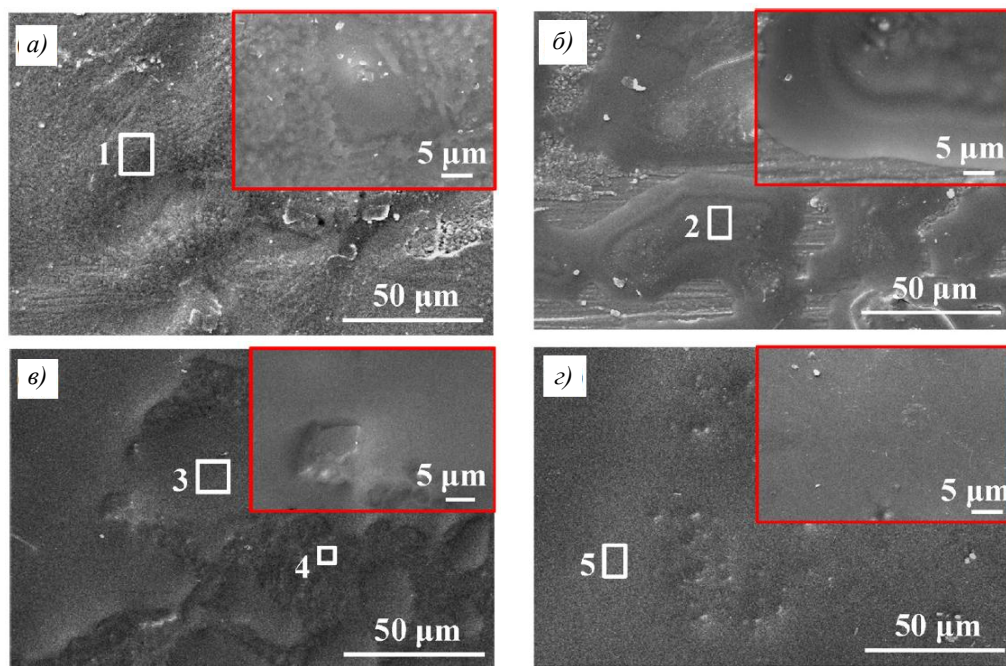


Рис. 9. Изображение поверхности сплава $\gamma\text{-TiAl}$ с покрытием SiO_2 после испытаний при температуре 900°C в течение $0,5$ (а), 1 (б), 10 (в) и 30 ч (г) [56]

В процессе высокотемпературного окисления гальваническое покрытие SiO_2 спекается и вступает в реакцию со сплавом $\gamma\text{-TiAl}$, образуя стекловидную защитную пленку и таким образом предотвращая диффузию кислорода из воздуха на границе раздела покрытие–сплав. После окисления на сплаве $\gamma\text{-TiAl}$ с покрытием SiO_2 растрескивания не наблюдается, а прирост массы составляет всего $0,16 \text{ мг/см}^2$, в то время как сплав $\gamma\text{-TiAl}$ без покрытия почти полностью окисляется и прирост массы составляет $30,64 \text{ мг/см}^2$ (рис. 9) [55].

Результаты рентгеноскопии показывают, что стекловидная оксидная пленка на поверхности сплава $\gamma\text{-TiAl}$ с покрытием SiO_2 в основном состоит из кристобалита, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ti_5Si_3 , Ti_3Al и $\text{Ti}_5\text{Al}_3\text{O}_2$ и обладает высокой устойчивостью к окислению при повышенных температурах эксплуатации.

Заключения

В настоящее время гальванические покрытия не получили широкого применения для защиты деталей горячей части ГТД, включая лопатки турбины, что связано с несколькими факторами, одним из которых является ограничение по температуре работы данных покрытий. Приведенные в статье данные зарубежных специалистов дают основания полагать, что гальванические покрытия могут использоваться для защиты никелевых и $\gamma\text{-TiAl}$ сплавов от высокотемпературной коррозии, вплоть до температуры 1000°C , в качестве альтернативы ионно-плазменным покрытиям или как дополнения к ним для создания барьерного подслоя. При этом повышение свойств гальванических покрытий может быть достигнуто за счет корректировки технологии нанесения покрытий, их модифицирования частицами, а также путем создания комбинированных (композиционных) покрытий. Нельзя не отметить, что информации по свойствам получаемых гальванических покрытий (твердость, адгезия и пр.) и их влиянию на свойства основного материала в научно-технической литературе недостаточно. Таким образом, дальнейшие исследования специалистов в данном направлении целесообразно направить на подбор оптимального состава, разработку технологии нанесения высокотемпературных гальванических покрытий и оценку полного перечня их свойств в сравнении с ионно-плазменными покрытиями.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. Волков А.М., Карашаев М.М., Бакрадзе М.М., Пустынников Т.О. Альтернативные технологии повышения механических свойств гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов для дисков ГТД (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №8 (80). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-3-8.
3. Чабина Е.Б., Ломберг Б.С., Филонова Е.В., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М. Изменение структурно-фазового состояния жаропрочного деформируемого никелевого сплава при легировании танталом и рением // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №9. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-9-3-3.
4. Чабина Е.Б. Влияние микролегирования лантаноидами на особенности формирования структуры границ зерен и межфазных границ γ/γ' жаропрочного никелевого сплава типа ВЖ175 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №2 (50). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-9-9.

5. Разуваев Е.И., Бубнов М.В., Бакрадзе М.М., Сидоров С.А. ГИП и деформация гранулированных жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S1 (43). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-80-86.
6. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
7. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // *Металлы Евразии*. 2012. №3. С. 10–15.
8. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.
9. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по титановым сплавам для «Бурана» и перспективные направления их развития // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 10–14.
10. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для деталей ГТД // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2013. №3. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2020).
11. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2013. №2. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.10.2020).
12. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
13. Каблов Е.Н. ВИАМ. Направление главного удара // *Наука и жизнь*. 2012. №6. С. 14–18.
14. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 157–166.
15. Beltran A.M., Shores D.A., Sims C.T., Hagel W.C. Hot Corrosion, the Superalloys. New York: Wiley-Interscience, 1972. P. 317–339.
16. Balashadehi M.M., Nourpour P., Rouh Aghdam A.S. et al. The formation, microstructure and hot corrosion behaviour of slurry aluminide coating modified by Ni/Ni–Co electrodeposited layer on Ni-base superalloy // *Surface & Coatings Technology*. 2020. Vol. 402. P. 126–283.
17. Karimzadeh A., Aliofkhazraei M., Walsh F.C. A review of electrodeposited Ni–Co alloy and composite coatings: microstructure, properties and applications // *Surface Coatings Technology*. 2019. Vol. 372. P. 463–498.
18. Donachie M.J., Donachie S.J. Superalloys: a technical guide. 2nd ed. ASM international: Materials Park, 2002. 432 p.
19. Bouchaud B., Rannou B., Pedraza F. Slurry aluminizing mechanisms of Ni-based superalloys incorporating an electrosynthesized ceria diffusion barrier // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 143. P. 416–424.
20. Electroplating nickel, cobalt, nickel–cobalt alloys and binary or ternary alloys of nickel, cobalt and iron: pat. US 4069112A; filed 18.06.76; publ. 04.10.76.
21. Choi S.C., Cho H.J., Lee D.B. Effect of Cr, Co, and Ti additions on the hightemperature oxidation behavior of Ni₃Al // *Oxidation of Metals*. 1996. Vol. 46. P. 109–127.
22. Lai G.Y. High Temperature Corrosion in Energy Systems: Proceeding of the Symposium. The Metallurgical Society of AIME, 1985. 832 p.
23. Bakhit Babak, Akbari Alireza, Nasirpouri Farzad, Ghasem Hosseini Mir. Corrosion resistance of Ni–Co alloy and Ni–Co/SiC nanocompositecoatings electrodeposited by sediment codeposition technique // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 307. P. 351–359.
24. Pavlatou E.A., Stroumbouli M., Gyftou P., Spyrellis N. Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2006. Vol. 36. P. 385–394.
25. Zimmerman A.F., Palumbo G., Aust K.T., Erb U. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites // *Materials Science and Engineering: A*. 2002. Vol. 328. P. 137–146.

26. Balaji R., Pushpavanam M., Kumar K.Y., Subramanian K. Electrodeposition of bronze-PTFE composite coatings and study on their tribological characteristics // *Surface Coatings Technology*. 2006. Vol. 201. P. 3205–3211.
27. Yue-bo Z., Yuan-zh D. Oxidation resistance of co-deposited Ni-SiC nanocomposite coating // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2007. Vol. 17. P. 925–928.
28. Lekka M., Kouloumbi N., Gajo M., Bonora P.L. Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. P. 4551–4556.
29. Xu J., Zhuo C., Han D. et al. Erosion-corrosion behavior of nanoparticle-reinforced Ni matrix composite alloying layer by duplex surface treatment in aqueous slurry environment // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. P. 1055–1106.
30. Gogotsi Y. *Nanomaterials handbook* // Taylor & Francis Group. New York: CRC Press, 2006. 800 p.
31. Conway B.E., Vayenas C.G., White R., Gamboa-Adelco M. *Modern Aspects of Electrochemistry* // Springer Science and Business Media, Inc., 2005. No. 38. P. 475–532.
32. Ma Li, Zhou Kechao, Li Zhiyou. Hot corrosion of a novel (Ni, Co)O/(Ni, Co)Fe₂O₄ composite coating thermally converted from an electrodeposited Ni-Co-Fe₂O₃ composite coating // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. P. 2357–2367.
33. El-Shobaky G.A., Fagal G.A., El-Aal A.A., Ghosza A.M. Solid-solid interactions in the NiO/Fe₂O₃ system with and without LiO₂ doping // *Thermochimica Acta*. 1995. Vol. 256. P. 429–441.
34. Rezaeiolum A., Aliofkhazraei M., Karimzadeh A. et al. Electrodeposition of Ni-Mo and Ni-Mo-(nano Al₂O₃) multilayer coatings // *Surface Engineering*. 2017. Vol. 34. P. 423–432.
35. Prioteasa P., Anicai L., Visan T. Synthesis and corrosion characterization of electrodeposited Ni-Mo alloys obtained from aqueous solutions // *UPB Scientific Bulletin. Series B*. 2010. Vol. 72. P. 11–24.
36. Huang P.-C., Hou K.-H., Sheu H.-H. et al. Wear properties of Ni-Mo coatings produced by pulse electroforming // *Surface Coating Technology*. 2014. Vol. 258. P. 639–645.
37. Alizadeh M., Cheshmpish A. Electrodeposition of Ni-Mo/Al₂O₃ nano-composite coatings at various deposition current densities // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 466. P. 433–440.
38. Szczygieł B., Kołodziej M. Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. P. 4188–4195.
39. Zhang C., Peng X., Zhao J., Wang F. Hot corrosion of an electrodeposited Ni-11 wt. % Cr nanocomposite under molten Na₂SO₄-K₂SO₄-NaCl // *Journal of Electrochemistry Society*. 2005. Vol. 152. P. B321–B326.
40. Zhou Y., Peng X., Wang F. Oxidation of a novel electrodeposited Ni-Al nanocomposite film at 1050 °C // *Scripta Materialia*. 2004. Vol. 50. P. 1429.
41. Zhou Y., Peng X., Wang F. Size effect of Al particles on the oxidation of electrodeposited Ni-Al composite coatings // *Oxidation of Metals*. 2005. Vol. 64. P. 169.
42. Zhang Y., Peng X., Wang F. Development and oxidation at 800 °C of a novel electrodeposited Ni-Cr nanocomposite film // *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 1134.
43. Yang X., Peng X., Wang F. Hot corrosion of a novel electrodeposited Ni-6Cr-7Al nanocomposite under molten (0.9Na, 0.1K)₂SO₄ at 900 °C // *Scripta Materialia*. 2007. Vol. 56. P. 891–894.
44. Chen H., Si Y.Q., McCartney D.G. An analytical approach to the b-phase coarsening behaviour in a thermally sprayed CoNiCrAlY bond coat alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 704. P. 359–365.
45. Rana N., Mahapatra M.M., Jayaganthan R., Prakash S. Deposition of nanocrystalline coatings by modified LVOF thermal spray method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 615. P. 779–783.
46. Gong X., Ma Y., Guo H., Gong S. Effect of thermal cycling on microstructure evolution and elements diffusion behavior near the interface of Ni/NiAl diffusion couple // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 642. P. 117–123.
47. Christensen R.J., Tolpygo V.K., Clarke D.R. The influence of the reactive element yttrium on the stress in alumina scales formed by oxidation // *Acta Materialia*. 1997. Vol. 45. P. 1761–1766.
48. Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W. et al. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings // *Progress in Materials Science*. 2001. Vol. 46. P. 505–553.

49. Chen W.R., Wu X., Marple B.R., Patnaik P.C. The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating // *Surface Coating Technology*. 2006. Vol. 201. P. 1074–1079.
50. Tianquan L., Hongbo G.U.O., Hui P., Shengkai G. Cyclic oxidation behavior of an EB-PVD CoCrAlY coating influenced by substrate/coating interdiffusion // *Chinese Journal of Aeronautics*. 2012. Vol. 25. P. 796–803.
51. Narita T. Advanced coatings on high temperature applications // *Materials Science Forum*. 2006. Vol. 522–523. P. 1–14.
52. Coutsouradis D., Davin A., Lamberigts M. Cobalt-based superalloys for applications in gas turbines // *Materials Science and Engineering*. 1987. Vol. 88. P. 11–19.
53. Yaponseva Yu.S., Kublanovsky V.S., Vyshnevskiy O.A. Electrodeposition of CoMoRe alloys from a citrate electrolyte // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 766. P. 894–901.
54. Song Y., Wei G., Xiong R. Properties and structure of RE–Ni–W–P–SiC composite coating prepared by impulse electrodeposition // *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*. 2007. Vol. 17. P. 363–367.
55. Wu L.-K., Wu W.-Y., Song J.-L. et al. Enhanced high temperature oxidation resistance for γ -TiAl alloy with electrodeposited SiO₂ film // *Corrosion Science*. 2018. Vol. 140. P. 388–401.

УДК 678.026

В.А. Кузнецова¹, Г.Г. Шаповалов¹, С.А. Марченко¹,
Н.А. Коврижкина¹, А.А. Силаева²

МАТОВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДВУХФАЗНОЙ ЭПОКСИДНО-АКРИЛОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ОКРАСКИ ЭЛЕМЕНТОВ КАБИНЫ ПИЛОТОВ И ПАНЕЛЕЙ ПРИБОРОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-87-95

Исследовано влияние содержания наполнителя на адгезию, физико-механические свойства, а также блеск покрытий, полученных на основе эпоксидно-акрилового пленкообразующего, отверждаемого кремнийорганическим амином и низкомолекулярным полиамидом в исходном состоянии и после искусственного старения по циклу ЛИ-14 (-60↔+100 °C). Исследована твердость и стойкость к царапанию систем покрытий на основе разработанных матовых эмалей, которые в сравнении с серийной системой на основе грунтовки АК-070 и матовой эмали ХС-5245 показали наилучшие результаты.

Ключевые слова: эпоксидно-акриловая полимерная матрица, наполнитель, матовое покрытие, адгезия, эластичность, твердость и блеск покрытия.

V.A. Kuznetsova¹, G.G. Shapovalov¹, S.A. Marchenko¹,
N.A. Kovrizhkina¹, A.A. Silaeva²

PAINT COATINGS ON THE BASIS OF EPOXY AND ACRYLIC DIPHASIC POLYMERIC SYSTEM FOR COLORING OF ELEMENTS OF CABIN OF PILOTS AND DASHBOARDS

Influence of the maintenance of filler on adhesion, physicomechanical properties, and also shine of the coverings received on the basis of epoxy and acrylic of film-forming, cured by organic silicon ammine and low-molecular polyamide in initial condition and after artificial aging on the cycle LI-14 (-60↔+100) is investigated by °C. Hardness and scratch resistance of systems of coverings on the basis of the developed opaque enamels which in comparison with serial system on the basis of first coat AK-070 and opaque HS-5245 enamel have shown the best results is investigated.

Keywords: epoxy and acrylic polymeric matrix, filler, matte coating, adhesion, elasticity, hardness and shine of covering.

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 «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» [Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia»]; e-mail: pochta@muctr.ru

Введение

Развитие авиационной техники на современном этапе предъявляет особые требования к качеству и внешнему виду лакокрасочных покрытий, применяемых для защиты и декоративной отделки элементов кабины и панелей приборов [1, 2].

Известно, что к покрытиям, используемым для окраски кабины пилотов, а также к бортовому оборудованию (в том числе к светопроводам), размещенному в кабине, предъявляются особые требования: цвет покрытия должен обеспечивать высокий

уровень как зрительной, так и общей работоспособности пилота, как при естественном, так и при искусственном освещении. На лицевых панелях самолетов и вертолетов расположены показывающие части (циферблаты, шкалы и др.) приборов. В светлое время суток приборы освещаются дневным светом и в глаза попадают лучи, отраженные от поверхностей шкал и циферблатов; в ночное время приборы освещаются заливающим светом, в этом случае в глаза попадает свет, отраженный от покрытия, а также прошедший через светопровод.

Наиболее полно удовлетворяющими этим требованиям являются цвета средней части спектра и малой насыщенности. К ним относятся холодные цвета: зеленый, серо-голубой, темно-серый и др. Для исключения бликов от источников внешнего освещения все эмали должны быть матовыми. В связи с этим разработан ОСТ1 02545–85 «Кабины экипажа самолетов и вертолетов», в котором изложены требования к цвету внутренних поверхностей.

Существуют различные способы получения матовых покрытий, которые основаны на создании в них микронеоднородностей с целью увеличения диффузного отражения. Простейшим способом является изменение объемной концентрации пигментов, однако при этом могут ухудшаться физико-механические и химические свойства покрытий [3, 4].

Наличие структурных образований в пленках, полученных из растворов полимеров в термодинамически плохо совместимых растворителях, также вызывает сильное рассеяние и, следовательно, снижает блеск покрытий [5–7].

Другим широко распространенным приемом получения матовых покрытий является введение матирующих добавок [8, 9]. Существуют матирующие добавки, которые могут всплывать на поверхности образующейся пленки (например, стеараты металлов), а также наполняющие добавки, равномерно распределенные в пленке покрытия – например, различные модификации кремневой кислоты, кремнеземы и др. [10].

Одним из способов получения матовых покрытий является создание в покрытии микропустот, соизмеримых с длиной волны падающего света, что приводит к увеличению диффузного рассеяния и придает лакокрасочной пленке матовость. Для получения матовых покрытий можно использовать различные технологические приемы – например, способ микрорасслоения полимерного раствора с образованием ячеистой конденсационной структуры [11].

Применение различных наполнителей, снижающих блеск покрытия, может приводить к снижению его эксплуатационных свойств, в том числе влагостойкости и ухудшению защитных свойств покрытия. Поэтому для достижения необходимых оптических и декоративных свойств следует выбирать полимерное пленкообразующее, позволяющее получать матовое покрытие при относительно невысоком содержании наполнения, при котором сохраняется достаточно высокий уровень адгезионной прочности и эластичности, а также твердости лакокрасочной пленки.

При отверждении указанной полимерной композиции отвердителем образуется двухфазная полимерная система «сетка в сетке». При формировании такой двухфазной полимерной системы каждая фаза характеризуется своим значением показателя преломления, которые отличаются друг от друга. В результате образуется «мутная» полимерная среда, в которой при прохождении света значительная доля светового потока рассеивается диффузно на микронеоднородностях в объеме пленки покрытия. Поскольку полимерная матрица представляет собой «мутную» среду, заданное значение блеска может быть получено при меньшем содержании наполнителей, причем отпадает необходимость применения матирующих добавок (например, таких как аэросил). Наличие матирующих добавок в составе лакокрасочного покрытия, имеющих высокоразвитую поверхность, может привести к снижению эластичности и повышению жесткости покрытия, что в конечном итоге сказывается на служебных свойствах покрытия [12].

Введение наполнителя в двухфазную полимерную систему может отразиться на свойствах отвержденных покрытий. Применение в предлагаемом составе наполнителя волокнистой (игольчатой) или пластинчатой формы, таких как природные или искусственные силикаты магния, алюминия или кальция, повышает физико-механические свойства, твердость, устойчивость к царапанию (снижение повреждаемости), водостойкость покрытия, а также его устойчивость к резкому перепаду температур [13].

Предлагаемая работа посвящена изучению свойств декоративных матовых лакокрасочных покрытий, полученных с применением эпоксидно-акрилового пленкообразующего, отверждаемого отвердителем аминного типа.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17. «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» комплексной научной проблемы 17.7. «Лакокрасочные материалы и покрытия на полимерной основе» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [14–16].

Материалы и методы

Для изучения свойств декоративных матовых покрытий, изготовленных на основе эпоксидно-акрилового пленкообразующего, использованы:

- диановый эпоксидный олигомер с молекулярной массой $\sim(900-1100)$, отверждаемый низкомолекулярным полиамидом ПО-200 и кремнийорганическим амином;
- акриловый сополимер БМК-5, представляющий собой сополимер бутилового эфира метакриловой кислоты и метакриловой кислоты, содержащий от 3,9 до 4,7% (по массе) связанной метакриловой кислоты.

Эпоксидный олигомер и акриловый сополимер в данной работе использовались в виде лаковых растворов в смеси органических растворителей. При отверждении такой термодинамически неустойчивой системы отвердителем аминного типа образуется двухфазная полимерная структура «сетка в сетке». Для отверждения указанной полимерной матрицы исследовали два типа отвердителей: низкомолекулярный полиамид (30%-ный раствор полиамида ПО-200) и кремнийорганический амин [17–19].

В качестве объектов исследований выбраны наполненные эпоксидно-акриловые полимерные композиции. В качестве наполнителей исследован широкий спектр пигментов и наполнителей, которые позволили получить матовое покрытие серого цвета. Пигменты и наполнители вводили в лаковые полимерные композиции в количестве от 50 до 200% (по массе) [8, 19–25].

Для отработки рецептуры матовой эмали и проведения исследований свойств покрытия изготовлены экспериментальные образцы эмали с различным содержанием наполнителей. Диспергирование пигментов и наполнителей проводили на лабораторном оборудовании. При этом определены технологические свойства изготовленных эмалей, а также внешний вид покрытий, определяющий их декоративные свойства.

Основными технологическими характеристиками изготовленных эмалей являются: вязкость, степень дисперсности (перетир) и время диспергирования. Свойства покрытий на основе изготовленных композиций изучали в соответствии с нормативно-технической документацией. Качество полученных лакокрасочных покрытий определяли с применением стандартных методик: прочность при ударе (ГОСТ 4765–73) на приборе У-1А; прочность пленки покрытия при растяжении (эластичность) на приборе «пресс Эриксона» (ГОСТ 29309–2007); адгезию покрытий (ГОСТ 15140–78) методом решетчатых надразов.

Твердость полученных покрытий определяли с помощью измерителя твердости по отпечатку сферического индентора в соответствии с ISO 1518. Индентор представляет собой неподвижно закрепленный в держателе стальной сферический наконечник диаметром 1 мм. Устойчивость лакокрасочной пленки к царапанию (повреждаемость

покрытий при механическом воздействии) определяли после однократного прохождения индентора по поверхности образца. При оценке относительной стойкости различных покрытий к царапанию фиксировали величину F , при которой на поверхности покрытия появляется след от индентора. Более твердым и прочным покрытиям соответствует большая величина F .

Коэффициент зеркального отражения (блеск) покрытия определен под углом 60 градусов по блескомеру mikro-gloss (ГОСТ 31975–2017).

Устойчивость покрытий к термоперепадам определяли по методике ЛИ-14 (-60 ± 2 – $+100$ °C) в соответствии с ММ 1.595-15-133–2002. Один цикл испытаний соответствует: воздействию камеры влажности при $\phi=98 \pm 2\%$ и температуре 23 ± 2 °C в течение 16–16,5 ч; охлаждению при температуре -60 °C в течение 1 ч; нагреву при температуре $+100$ °C в течение 2,5 ч; охлаждению при температуре -60 °C в течение 1 ч, затем нагреву при температуре $+100$ °C в течение 2,5 ч, охлаждению образцов в течение 15 мин.

Результаты и обсуждение

С целью выбора оптимального состава наполненной полимерной композиции изготовлены образцы эмалей на основе эпоксидно-акриловой полимерной системы. Для обеспечения адгезии и повышения защитных свойств покрытий в системе с наполненными эпоксидно-акриловыми композициями использована грунтовка ВГ-28. Покрытия наносили на образцы алюминиевого сплава Д19-АТ Ан.Окс.нхр. Определение эксплуатационных свойств покрытий, разработанных на основе эпоксидно-акрилового полимерного связующего, проводили в сравнении с покрытием на основе матовой эмали ХС-5245.

В табл. 1, а также на рис. 1 и 2 представлены результаты определения толщины, адгезии, прочности при ударе, эластичности при растяжении, блеска покрытий на основе экспериментальных образцов систем покрытий с применением изготовленных эмалей в сравнении с системой покрытий на основе грунтовки АК-070 и эмали ХС-5245.

Таблица 1

Результаты определения блеска, адгезии, физико-механических свойств экспериментальных образцов покрытий

Условный номер образца с покрытием	Содержание наполнителя, % (по массе)	Толщина покрытия, мкм	Адгезия, балл		Физико-механические свойства		Блеск покрытий, отн. ед.
			в исходном состоянии	после 10 сут увлажнения	прочность при ударе, Дж	эластичность при растяжении, мм	
1.1	50	75–80	1	2	5,0	5,9	10,2
2.1	70	70–76	1	2	5,0	5,5	9,0
3.1	100	72–76	1	1	5,0	5,0	7,0
4.1	130	70–78	1	1	5,0	4,5	5,5
5.1	150	76–82	1	1	5,0	4,0	4,7
6.1	170	80–84	2	3	4,5	3,4	4,0
7.1	200	85–90	2	3	4,0	3,0	2,0
1.2	50	74–78	1	2	5,0	6,5	9,6
2.2	70	70–75	1	2	5,0	6,2	8,0
3.2	100	70–74	1	1	5,0	5,5	6,1
4.2	130	70–75	1	1	5,0	5,1	4,9
5.2	150	75–82	1	1	5,0	4,9	3,8
6.2	170	84–88	2	3	4,5	4,3	2,0
7.2	200	88–92	2	3	4,5	4,0	1,5
Эмаль ХС-5245	–	65–70	1	2	5,0	5,3	5,5

Примечание. При отверждении покрытий экспериментальных образцов 1.1–7.1 использовали кремнийорганический амин, для отверждения экспериментальных образцов 1.2–7.2 – низкомолекулярный полиамид.

Из полученных результатов следует, что увеличение содержания наполнителей в эпоксидно-акриловом пленкообразующем (независимо от использованного отвердителя) приводит к изменению адгезии и физико-механических свойств. У покрытий, содержащих 50–70% (по массе) наполнителей, после 10 сут увлажнения наблюдается незначительное снижение адгезии. При содержании наполнителей от 100 до 150% (по массе) формируются покрытия с достаточно высокой адгезией как в исходном состоянии, так и после увлажнения в течение 10 сут. Дальнейшее повышение содержания наполнителей приводит к существенному снижению адгезии покрытий. При содержании наполнителя >170% (по массе) происходит уменьшение прочности покрытий при ударе.

При увеличении содержания наполнителя (рис. 1) наблюдается монотонное уменьшение эластичности при растяжении и блеска покрытий (рис. 2). Для композиций, отвержденных кремнийорганическим амином, эластичность снижается с 5,9 до 3,0 мм, блеск – с 10,2 до 2,0 отн. ед. Для аналогичных композиций, отвержденных низкомолекулярным полиамидом, эластичность снижается с 6,5 до 4,0 мм, а блеск – с 9,6 до 1,5 отн. ед.

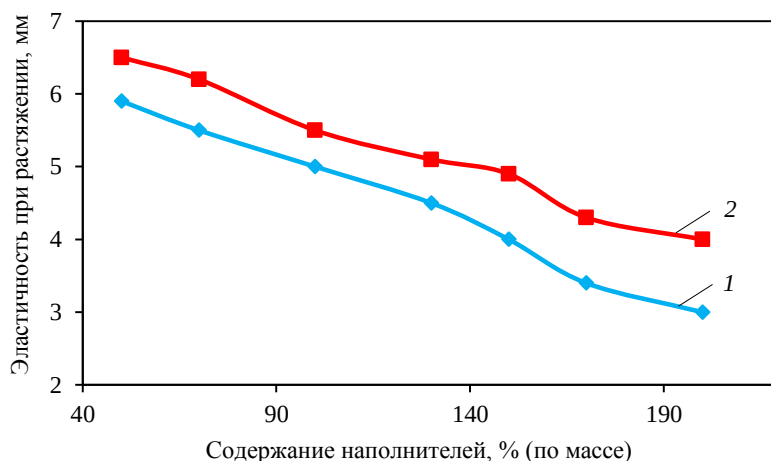


Рис. 1. Зависимость эластичности покрытий при растяжении от содержания наполнителя в полимерной матрице, отвержденной кремнийорганическим амином (1) и низкомолекулярным полиамидом (2)

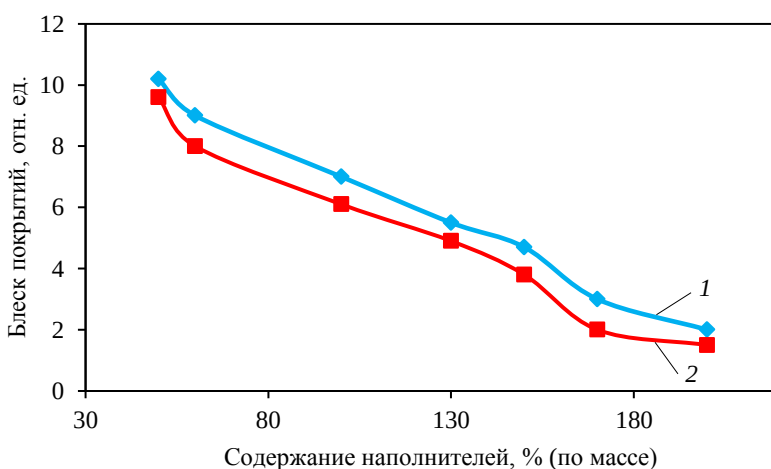


Рис. 2. Зависимость блеска покрытий от содержания наполнителя в полимерной матрице, отвержденной кремнийорганическим амином (1) и низкомолекулярным полиамидом (2)

На основании полученных результатов для дальнейших исследований использованы композиции на основе эпоксидно-акрилового пленкообразующего, содержащие 130 и 150% (по массе) наполнителей, отвержденные кремнийорганическим амином (образцы 4.1 и 5.1) и низкомолекулярным полиамидом (образцы 4.2 и 5.2).

Покрытия на основе выбранных композиций показали хорошие результаты при определении адгезии, прочности при ударе и эластичности при растяжении, а также коэффициента зеркального отражения (блеска). Покрытие на основе эмали ХС-5245 по адгезии и блеску уступает покрытиям на основе эпоксидно-акриловых пленкообразующих, однако превосходит вышеуказанные покрытия по эластичности при растяжении.

Результаты определения адгезии, физико-механических свойств, а также блеска систем покрытий на основе выбранных эпоксидно-акриловых наполненных композиций после искусственного старения по циклу ЛИ-14 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения свойств покрытий после искусственного старения

Система покрытия (грунтовка+эмаль)	Толщина покрытия, мкм	Значения свойств после термического старения по циклу ЛИ-14 (-60 $\pm$ +100 °С) в течение 10 циклов				
		Адгезия (ГОСТ 15140–78), балл		Физико-механические свойства		Блеск покрытий, отн. ед.
		в исходном состоянии	после 10 сут увлажнения	прочность при ударе, Дж	эластичность при растяжении, мм	
ВГ-28 + образец 4.1	85–90	1	1	5,0	4,3	5,4
ВГ-28 + образец 5.1	75–85	1	1	5,0	3,8	4,6
ВГ-28 + образец 4.2	85–90	1	1	5,0	5,0	4,8
ВГ-28 + образец 5.2	75–85	1	1	5,0	4,8	3,8
АК-070 + ХВ-5245	65–70	1	2	4,5	4,7	5,3

Из результатов табл. 2 следует, что системы покрытий, полученные на основе матовых эмалей, показали, что после искусственного старения по циклу ЛИ-14 адгезия и прочность покрытия при ударе не снижаются. У покрытий, отвержденных кремнийорганическим амином, эластичность снижается на 4,4–5,0%, а у аналогичных покрытий, отвержденных низкомолекулярным полиамидом, – только на 2%. У покрытия на основе эмали ХС-5245 эластичность при растяжении снижается на 11,3%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что покрытия на основе эпоксидно-акриловой полимерной системы превосходят покрытие на основе эмали ХС-5245 по адгезии, прочности при ударе и блеску.

Анализируя результаты определения блеска покрытий в исходном состоянии и после воздействия перепада температур по циклу ЛИ-14, можно заключить, что заметного изменения блеска (коэффициента зеркального отражения) не происходит.

На рис. 3 представлены результаты определения твердости покрытий, полученных на основе эпоксидно-акриловой полимерной системы (по ISO 1518), как в исходном состоянии, так и после испытаний по циклу ЛИ-14, в сравнении с покрытием на основе эмали ХС-5245, изготовленной на основе сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом. Видно, что твердость разработанных матовых покрытий, определяемая при силе нагружения индентора 1,5 кг, как в исходном состоянии, так и после испытаний по циклу ЛИ-14, существенно превосходит серийное матовое покрытие на основе эмали ХС-5245 (для различных образцов повышение твердости составляет от 70 до 107%).

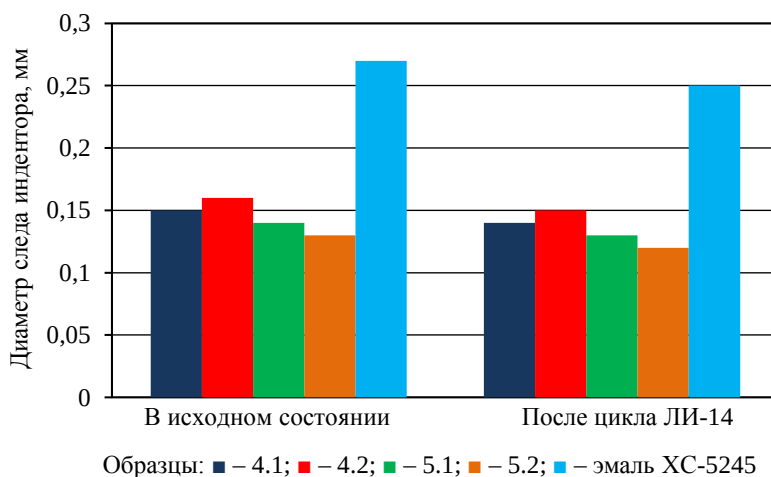


Рис. 3. Диаметр следа индентора при силе нагружения 1,5 кг в исходном состоянии и после искусственного старения

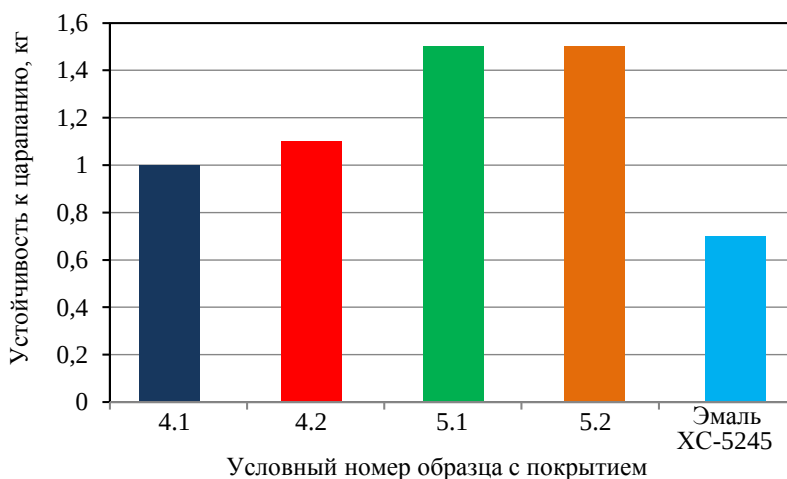


Рис. 4. Устойчивость матовых покрытий к царапанию

Результаты определения стойкости к царапанию матовых покрытий на основе эпоксидно-акрилового пленкообразующего в сравнении с покрытием на основе эмали ХС-5245 приведены на рис. 4. Из полученных результатов следует, что матовые покрытия разработанных рецептур более стойки к царапанию, чем покрытие на основе эмали ХС-5245, а следовательно, более стойки при механических воздействиях. Наиболее высокими показателями при определении твердости, устойчивости к царапанию, эластичности, а также блеска обладает покрытие, полученное при содержании наполнителя 150% (по массе), при его отверждении низкомолекулярным полиамидом.

Заключения

Исследовано влияние содержания наполнителя на адгезию, физико-механические свойства, а также блеск покрытий, изготовленных на основе двухфазной эпоксидно-акриловой полимерной системы, отверждаемой кремнийорганическим амином и низкомолекулярным полиамидом в исходном состоянии и после воздействия термоперепада по циклу ЛИ-14 ($-60 \pm +100$ °С). Показано, что увеличение содержания наполнителей в эпоксидно-акриловом пленкообразующем (независимо от применяемого отвердителя) приводит к монотонному снижению эластичности при растяжении

и блеска покрытий. Исследованы свойства систем покрытий на основе грунтовки ВГ-28 и матовых эмалей, полученных с применением эпоксидно-акрилового пленкообразующего в исходном состоянии и после искусственного старения.

Исследована твердость и стойкость к царапанию систем покрытий, которые разработаны на основе матовых покрытий, в сравнении с серийной системой покрытий на основе грунтовки АК-070 и матовой эмали ХС-5245. Определено оптимальное содержание наполнителей в эпоксидно-акриловой полимерной матрице, при котором достигается наиболее высокий уровень эксплуатационных свойств таких систем покрытий.

Благодарность

Авторы выражают благодарность сотруднику ФГУП «ВИАМ» В.В. Емельянову за помощь при проведении экспериментальных работ и обсуждении результатов, а также объективную критику при написании данной статьи.

Библиографический список

1. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 17.10.2020) DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
2. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.
3. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Новикова Т.А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №5 (77). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.09.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
4. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2010. 224 с.
5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров (структура и свойства). М.: Химия, 1980. 304 с.
6. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 603 с.
7. Полуэктова Е.А. Волластонит – уникальный наполнитель ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №6. С. 24–26.
8. Назаренко В.В. Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛКМ и покрытиях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №1–2. С. 25–33.
9. Соснина С.А., Кулешова И.Д. Регулирование взаимодействия компонентов в наполненных лакокрасочных композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1–2. С. 60–62.
10. Коробщикова Т.С., Орлова Н.А. Моделирование механических свойств лакокрасочного материала, наполненного волластонитом // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1–2. С. 62–64.
11. Стрекачинская Е.С., Верхованцев В.В., Грозинская З.П. Закономерности расслаивания растворов смесей олигомеров // Лакокрасочные материалы и их применение. 1980. №4. С. 13–15.
12. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: Пейнт-Медиа, 2007. 237 с.
13. Герасимова Л.Г., Маслоva М.В. Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение, применение. М.: ЛКМ-пресс, 2011. 90 с.
14. Проблемы защитных ЛКМ: Обзор материалов европейской конференции «Защитные покрытия» («Protective coating») // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №9. С. 33–35.
15. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение: итоги и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2002. Т. 72. №1. С. 3–12.

16. 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.
17. 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.
18. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Лакокрасочные материалы и покрытия // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 315–327.
19. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Системы лакокрасочных покрытий для противокоррозионной защиты магниевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №2. С. 44–47. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-44-47.
20. Филичкина В.Н. Современное состояние и тенденции развития производства и потребления эпоксидных смол // *Химическая промышленность за рубежом: обзорн. информ.* М.: НИИТЭХИМ, 1988. Вып. 8. 18 с.
21. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители (структура, свойства, химия и топология отверждения). Тель-Авив, 1995. 370 с.
22. Кузнецова В.А., Кузнецов Г.В., Шаповалов Г.Г. Исследование влияния молекулярной массы эпоксидной смолы на адгезионные, физико-механические свойства и эрозионную стойкость покрытий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №8. Ст. 08. URL: <http://www.viam.works.ru> (дата обращения: 19.11.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-8-8.
23. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
24. Калинин Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2011. 184 с.
25. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Малова Н.Е. Развитие авиационных лакокрасочных материалов // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. №5. С. 49–54.

УДК 629.7.023.222

*Н.А. Коврижкина¹, В.А. Кузнецова¹, А.А. Силаева¹, В.В. Емельянов¹***ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВЫ ХРОМАТНЫМ ПИГМЕНТАМ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-96-107

Приведен обзор исследований, касающихся поиска альтернативы хроматным пигментам. Среди возможных альтернатив рассмотрены различные соединения: соли церия (в смеси с другими бесхроматными пигментами), соединения фосфора, в том числе органические (оксиаминофосфаты и оксиэтилидендифосфонаты), проводящие полимеры (полианилин и полипиррол) и керновые пигменты на их основе, соединения переходных металлов (ванадия, вольфрама, молибдена, марганца и др.). Показано, что правильно подобранная смесь пигментов ингибирующего типа способна обеспечить уровень защитных свойств покрытий, не уступающий покрытиям, содержащим хроматные пигменты.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, антикоррозионные пигменты, ингибиторы коррозии, замена хроматов, переходные металлы, проводящие полимеры, керновые пигменты, бесхроматные пигменты.

*N.A. Kovrizhkina¹, V.A. Kuznetsova¹, A.A. Silaeva¹, V.V. Yemelyanov¹***ALTERNATIVES TO CHROMATE PIGMENTS (review)**

The review of the researches concerning search of alternative to chromate pigments is provided. Among possible alternatives various connections are considered: cerium salts (in a mix with other non-chromate pigments), compounds of phosphorus, including organic (oxyamino-phosphates and oxyethylidenediphosphonates), conductive polymers (polyaniline and polypyrrol) and core pigments on their basis, compounds of transitional metals (vanadium, tungsten, molybdenum, manganese, etc.). It is shown that correctly picked up mix of pigments of inhibitive type is capable to provide the level of protective properties which is not conceding to coverings, containing chromate pigments.

Keywords: coating materials, anticorrosive pigments, corrosion inhibitors, chromate replacement, the transitional metals, conductive polymers, core pigments, non-chromate pigments.

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 одним из наиболее перспективных направлений разработки лакокрасочных материалов (ЛКМ) противокоррозионного назначения является использование в их составе новых экологически безопасных и эффективных пигментов ингибирующего типа [1, 2].

До недавнего времени в ЛКМ в качестве антикоррозионных пигментов широко применялись хроматы. Однако с 1982 г. использование хроматов и других хромсодержащих соединений ограничено из-за их канцерогенного действия. Поэтому крайне актуальной является задача замены хроматных пигментов менее токсичными соединениями, не уступающими хроматам по противокоррозионной стойкости [3, 4].

Исследования по поиску замены хроматных пигментов в составе ЛКМ, применяемых для алюминиевых сплавов, начались еще в 1970-х гг. По мере ужесточения

экологических норм коммерческие, академические и правительственные организации наращивали объем разработок новых инновационных подходов к проблеме защиты от коррозии аэрокосмических алюминиевых сплавов [5, 6].

Обнаружено, что усложнение состава ЛКМ не может в полной мере обеспечить тот уровень защиты, который достигается при применении хроматов, поэтому исследователи стали использовать новые передовые технологии. В настоящее время принято считать, что комплексный подход к проблеме защиты от коррозии сможет обеспечить необходимую долговечность современных лакокрасочных покрытий (ЛКП) [7, 8].

Современные тенденции показывают, что токсичные компоненты в составе как летучих органических соединений (ЛОС), так и ЛКМ (прежде всего грунтовок и защитных паст) будут значительно сокращены, но не исключены полностью.

Хроматы, как активные ингибиторы, довольно успешно могут быть заменены другими компонентами, например соединениями церия и молибдена. В качестве новых полимерных систем для защиты от коррозии разрабатываются проводящие полимеры. Кроме того, существует широкий спектр методов модификации поверхности алюминия, которые находятся на стадии исследования. Среди наиболее перспективных соединений, предлагаемых в качестве активных ингибиторов, – соединения церия, молибдаты, ванадаты и фосфаты [4].

В данной статье рассмотрены наиболее интересные направления исследований по поиску альтернативы хроматным пигментам.

Соединения церия в смеси с другими бесхроматными пигментами

Представляют интерес в качестве заменителей хроматов ингибиторы на основе солей церия [9, 10]. Считается, что они контролируют катодную реакцию путем осаждения гидроксида церия ($\text{Ce}(\text{OH})_3$) в локальных областях с высоким pH [4]. Однако, несмотря на перспективность данного типа ингибиторов, высокая стоимость солей церия ограничивает их широкое применение.

Например, в изобретении [11] в качестве ингибитора коррозии используется смесь бесхроматных пигментов, включающая: карбоксилаты редкоземельных металлов (оксалаты и ацетаты церия и лантана), ванадиевые соли щелочных и щелочноземельных металлов (метаванадат натрия и кальция), а также боратные соли щелочноземельных металлов (метаборат бария). Результаты исследований показали, что композиции, описанные в работе, обеспечивают прекрасные характеристики покрытий, сравнимые с характеристиками контрольных покрытий, содержащих хроматы.

В изобретении [12] в качестве бесхроматного ингибирующего пигмента в составе водоразбавляемой эпоксидной антикоррозионной грунтовки рассматривают молибдат церия, ванадат и молибдат висмута, вольфрамат стронция, фосфат церия и их смеси. Разработанная грунтовка может применяться для защиты от сплошной и питтинговой коррозии металлических подложек, в том числе алюминиевых и стальных. Грунтовка подходит для применения в аэрокосмической, автомобильной промышленности и других отраслях.

Соединения фосфора (фосфаты, фосфонаты и др.)

Известно [13], что фосфатные пигменты при включении в состав пигментной части, содержащей ингибирующие хроматные пигменты, усиливают эффективность последних. Как альтернативу пигментам, содержащим хром (VI), часто рассматривают фосфаты цинка и других металлов [14].

Фосфат цинка – один из немногих нетоксичных пигментов, который может применяться самостоятельно и заменять свинец- и хромсодержащие пигменты. Имеет

пластинчатую форму частиц и является ингибитором коррозии с электрохимическим защитным действием, одновременно обеспечивая барьерный эффект [10]. Фосфаты цинка – одни из первых кандидатов на замену хромата цинка. Они нетоксичны и неплохо защищают от коррозии алюминиевые сплавы, образуя пленку $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ [4].

Общий недостаток фосфатных пигментов, используемых в антикоррозионных ЛКМ, – низкая эффективность на начальных стадиях развития подпленочного коррозионного процесса, что является довольно серьезным ограничивающим фактором их применения [14].

Учеными Белорусского государственного технологического университета [15] разработаны пигменты, включающие фосфаты переходных металлов. Показано, что пигменты, содержащие фосфаты никеля (II), марганца (II) и железа (II) в композиции с оксидом цинка, замедляют коррозию и обладают высокой эффективностью защиты от коррозии в 71–91% случаев.

В изобретении [16] представлен противокоррозионный пигмент фосфат-хромат кальция при мольном соотношении фосфат- и хромат-ионов в нем в диапазоне от 1:1 до 4:1.

Благодаря частичной замене хромат-иона на фосфат-ион достигнуто уменьшение растворимости пигмента, что привело к снижению токсичности, при этом не наблюдается ухудшения противокоррозионных свойств.

Оценку противокоррозионных свойств пигментов проводили потенциостатическим способом. Коррозионной средой служил 3%-ный раствор NaCl с pH=4,5.

В табл. 1. приведена сравнительная характеристика одного из синтезированных пигментов (гидратированного фосфат-хромата кальция, соответствующего формуле $CaCrO_4 \cdot 4Ca_3(PO_4)_2 \cdot 9H_2O$) и хроматсодержащих пигментов (триоксихромата цинка и хромата кальция).

Таблица 1

Сравнительная характеристика исследуемых пигментов

Пигменты	Содержание CrO_3 , % (по массе)	Содержание водорастворимого хрома в пересчете на CrO_3 , %	Коррозионный потенциал после 10 сут экспозиции, мВ	Ток коррозии после 10 сут экспозиции, мА	Коррозионное торможение после 10 сут экспозиции, Ом
Триоксихромат цинка	17,3	<1,70	190	6,71	28,3
Хромат кальция	64,0	2,74	263	8,3	31,8
Гидратированный фосфат-хромат кальция ($CaCrO_4 \cdot 4Ca_3(PO_4)_2 \cdot 9H_2O$)	6,4	0,79	230	8,9	25,7

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что гидратированный фосфат-хромат кальция при минимальном содержании CrO_3 – оксида хрома (VI) (в 10 раз меньше, чем у хромата кальция), и минимальном содержании водорастворимого хрома имеет сопоставимые значения коррозионного потенциала, тока коррозии и коррозионного торможения после 10 сут экспозиции в сравнении с триоксихроматом цинка и хроматом кальция. Таким образом, полученные пигменты способны снижать ток коррозии и смещать потенциал стали в область активного коррозионного торможения.

Ученые из Аргентины [17] использовали смесь фосфата цинка и модифицированного цеолита. Цеолит модифицирован путем ионного обмена с раствором, содержащим молибден катион $[MoO_2]^{2+}$, в течение 24 ч при непрерывном перемешивании. Продemonстрировано, что модифицированный цеолит в сочетании с фосфатом цинка эффективен при защите стали от коррозии.

В качестве ингибиторов коррозии в составе ЛКМ также могут выступать фосфонаты, что подтверждается рядом исследований.

О.П. Кузнецовой [18] созданы противокоррозионные грунтовки. Пигментная часть грунтовок соответствует рецептуре грунтовки марки ГФ-0119, за исключением того, что токсичный тетраоксихромат цинка (ТОХЦ) заменен на ингибирующий компонент – фосфонат кальция. Результаты хронопотенциометрических измерений системы «окрашенный металл/электролит» показали, что покрытия, содержащие синтезированный фосфонат, обеспечивают пассивное состояние стального субстрата в течение >700 ч испытаний. Таким образом, несмотря на уменьшение содержания ингибирующего хроматного пигмента, сохранение высокой защитной способности покрытий обеспечивается за счет синергетического эффекта, возникающего при смешении ТОХЦ и фосфоната.

Перспективным направлением в области замены токсичных пигментов является применение различных продуктов осаждения дифосфоновых кислот, в частности оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) – широко используемого ингибитора коррозии. На основе промышленно выпускаемых соединений синтезирован [19] ряд новых керновых пигментов, ядром частиц которых является пигментный оксид цинка, а оболочкой – оксиэтилендифосфонат цинка (ОЭДФЦ). Полученный керновый пигмент с 7%-ным содержанием ОЭДФЦ по антикоррозионным свойствам превосходит токсичный тетраоксихромат цинка: сопротивление покрытия с керновым пигментом превышает показатель тетраоксихромата цинка в 5 раз (10,6 и 53,0 МОм·см² соответственно), а электродный потенциал имеет более положительное значение.

Помимо фосфатов и фосфонатов, все больший интерес среди исследователей вызывают и другие соединения фосфора, в том числе органические.

В обзоре [20] представлена информация о новой серии антикоррозионных пигментов, активность и механизм защиты которых основаны на сочетании органических и неорганических соединений. Пигменты состоят из фосфатного и силикатного ядра, обработанного органическим веществом. Механизм антикоррозионного действия основан на осаждении фосфата и оксидных соединений, обеспечивающих анодную и катодную защиту металлической подложки, тогда как органическая часть повышает барьерный эффект и совместимость с пленкообразователями. Антикоррозионный пигмент нового поколения, представляющий собой обработанный органофильный фосфосиликат кальция-стронция, обладает высокой эффективностью благодаря химическому составу и физическим характеристикам, а также синергизму, возникающему между органическими и неорганическими компонентами. Органическая обработка поверхности снижает агломерацию частиц, улучшает пленкообразование, повышает адгезию и усиливает поверхность раздела фаз «пигмент–пленкообразователь», что затрудняет проникновение воды и электролитов через покрытие.

Исследователи в работе [21] использовали электрохимическую импедансную спектроскопию для определения возможностей защиты от коррозии нескольких фосфатсодержащих соединений для сплава Al-2024-T3. Из 10 изученных соединений фосфосиликат кальция-стронция-цинка обеспечивал наилучшую антикоррозионную защиту.

Израильская компания Pigmentan [22] предлагает экологически безопасные и эффективные ингибиторы коррозии – оксиаминофосфаты (ОАФ). Для синтеза ОАФ в качестве аминов рекомендуются алифатические и ароматические амины, в качестве оксидов – оксиды кальция, магния, железа, цинка, молибдена, марганца. Оксиаминофосфаты могут применяться как ингибиторы коррозии для акрилатов, алкидов и эпокси-дов. Исследована возможность изготовления антикоррозионных композиций с ОАФ на

основе эмали марки ПФ-115. Количество введенных ОАФ составляло от 2 до 10% (по массе). Ток коррозии в образцах, содержащих 5% (по массе) ОАФ, отвержденных при повышенных температурах, растет значительно медленнее и достигает существенно меньшей величины, чем у неингибированных образцов или у образцов, содержащих цинковый крон.

Учеными Казанского государственного технологического университета поставлена задача по поиску малотоксичного высокоэффективного антикоррозионного пигмента [14]. Критерием антикоррозионной эффективности служило значение критической концентрации хлорида натрия ($C_{\text{NaCl}}^{\text{кр}}$), при достижении которого происходило резкое снижение электрохимического потенциала стали в область активного растворения. Обнаружено, что гидроксиэтилидендифосфонат кальция обладает более высокой антикоррозионной эффективностью ($C_{\text{NaCl}}^{\text{кр}}=416$ ммоль/л) по сравнению с прототипом – гидроксиэтилидендифосфонатом цинка ($C_{\text{NaCl}}^{\text{кр}}=233$ ммоль/л) и контрольным образцом – тетраоксихроматом цинка ($C_{\text{NaCl}}^{\text{кр}}=212$ ммоль/л), что подтверждает возможность его применения в качестве высокоэффективного антикоррозионного пигмента.

Проводящие полимеры и керновые пигменты на их основе

В последние десятилетия все более стремительно развивается такое направление исследований, как использование проводящих полимеров (полипиррол, полианилин) в качестве систем защиты от коррозии. Значительная часть работ на эту тему посвящена защите от коррозии различных сталей. Эффективная защита от коррозии достигается проводящими полимерными системами в том случае, когда они находятся в легированной или проводящей форме. Механизм защиты заключается не в барьерных методах, а в том, что полимеры способствуют образованию пассивной оксидной пленки на поверхности металла в процессе анодирования. Несмотря на то, что проводящие полимеры обладают хорошими антикоррозионными свойствами, у них имеется существенный недостаток, который заключается в необходимости обработки тонких пленок.

Процесс нанесения включает электрополимеризацию в кислой среде или литье непроводящей формы полимера из раствора с последующим преобразованием его в проводящее состояние. Сложность состоит в том, что структура легированного материала нестабильна, поэтому подвержена потере проводимости [8].

В работе [23] выявлено, что среди различных испытанных систем синтезированный двухцепочечный полимер на основе полианилина демонстрирует отличные характеристики в качестве возможной альтернативы системам, содержащим хроматы.

Перспективным направлением в области пигментов и наполнителей также являются получение и последующее применение керновых пигментов, ядром которых чаще всего служат неокрашенные наполнители низкой стоимости, которые полностью перекрываются пигментированной оболочкой.

В.Г. Курбатовым с коллегами [24] синтезированы образцы пигментов и наполнителей с оболочкой из полианилина (ПАНи). Ядром служили: каолин, тальк, бентонит, флогопит и фталоцианин меди. Показано, что полученные оболочковые наполнители и пигменты способны обеспечить активную противокоррозионную защиту благодаря наличию слоя проводящего полимера на поверхности.

Применение в покрытии пигментов и наполнителей, инкапсулированных ПАНи, позволяет заменить токсичные антикоррозионные пигменты без снижения защитных свойств покрытий, что является актуальной задачей в связи с ужесточением экологических требований, предъявляемых к сырьевым компонентам ЛКМ.

В работе [25] получены противокоррозионные материалы, содержащие пигменты с оболочкой из фосфата полианилина. Исследованы также свойства эпоксидных покрытий, наполненных пигментами и наполнителями, инкапсулированными ПАНИ. В пигментную часть композиции входили: хромат стронция, диоксид титана, микро-тальк, недопированный ПАНИ, мел и керновые пигменты с оболочкой из ПАНИ и ядром из талька, каолина и бентонита. Таким образом, использование керновых пигментов с оболочкой из ПАНИ позволяет не только значительно снизить содержание токсичных хроматных пигментов, но и в некоторых случаях полностью их исключить. Отмечено, что введение в покрытие частиц, имеющих пластинчатую форму, улучшает противокоррозионные свойства покрытий за счет увеличения пути диффузии коррозионноактивных веществ. При нанесении ПАНИ на такие пластинчатые частицы противокоррозионные свойства покрытий повышаются: во-первых, за счет усиления барьерного эффекта, а во-вторых, за счет наличия слоя ПАНИ, увеличивающего гидрофобность покрытий и приводящего к образованию на поверхности стали пассивирующего оксидного слоя из Fe_3O_4 .

В работе [26] керновые пигменты получали с помощью механохимической поверхностной обработки частиц минеральных веществ ОЭДФ – довольно распространенного ингибитора коррозии. Полученные пигменты содержали различное количество модификатора. В качестве минеральных порошков использовали доломит, брусит и карбонат магнезита. Выявлено, что наилучшими противокоррозионными свойствами обладают пигменты, полученные на основе доломита. По результатам исследований сделан вывод, что в качестве противокоррозионного может применяться пигмент на основе доломита, содержащий ОЭДФ в количестве 2% (по массе).

Соединения переходных металлов (молибдена, марганца, вольфрама и др.)

В качестве возможной альтернативы хроматам достаточно широко исследованы соли молибденовой кислоты – молибдаты. Интерес к ним обусловлен их окислительной способностью и стабильностью продуктов их восстановления, которые образуют пассивирующий слой. Как и в случае с хроматами, молибдаты используют в качестве добавок в конверсионных покрытиях или системах грунтовок. Молибдатные пигменты практически нетоксичны и являются хорошей альтернативой хроматным пигментам [8, 9].

Например, в изобретении [27] представлен противокоррозионный пигмент фосфат-молибдат кальция с соотношением молибдат- и фосфат-ионов в диапазоне от 1:0 до 1:100. Полученный пигмент имеет меньшую растворимость в воде, чем фосфат-хромат кальция, нетоксичен, ухудшения противокоррозионных свойств при замене хромат-ионов на молибдат-ионы не наблюдается. Авторы изобретения измеряли потенциал коррозии стали в водных вытяжках полученных пигментов и токсичного пигмента хромат-фосфата кальция (фосфатно-кальциевого крона) после 12 сут экспозиции. Значения потенциала коррозии для полученных образцов оказались сопоставимы со значением того же показателя для хромат-фосфата кальция (523,4 (среднее значение) и 524,6 мВ соответственно), что свидетельствует о достаточно высоких противокоррозионных свойствах полученного пигмента.

В работе [28] представлены композиции, которые могут использоваться в качестве пигментной части антикоррозионных ЛКМ. В состав пигментов входили: карбид вольфрама, титанат кальция, оксиды различных металлов (цинка, хрома, никеля), фосфаты цинка и никеля. Установлено, что полученные пигменты являются катодными ингибиторами коррозии и в 2–3 раза снижают плотность тока коррозии, а также имеют защитный эффект от 37 до 94%. Кроме того, выявлено, что среди образцов, содержащих карбид вольфрама, максимальная эффективность ингибирования наблюдается

у образцов, имеющих более высокое содержание карбида вольфрама в составе, и что пигменты, содержащие карбид вольфрама, фосфаты никеля и цинка, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты.

С.Е. Ореховой с коллегами [29] синтезирован ряд композиций, которые могут применяться в качестве пигментной части ЛКМ. В составе синтезированных пигментов содержатся соединения вольфрама, ванадия (IV и V), висмута, никеля, меди, хрома и цинка. Среди исследованных композиций установлены составы, обладающие высокой коррозионной стойкостью.

В работе [30] представлены ингибирующие свойства ванадатов висмута и кальция. Проведенные исследования показали, что синтезированные сольвотермическим способом ванадат висмута (BiVO_4) и ванадат кальция ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$), а также смешанный ванадат кальция-висмута ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$) обладают ингибирующими свойствами по отношению к процессу анодного окисления углеродистой стали марки 08кп в 3%-ном растворе NaCl. При введении порошков пигментов в количестве 5 г/дм^3 в раствор NaCl ток коррозии стали уменьшается: в 2,4 раза – в случае BiVO_4 , в 5,8 раза – в случае $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{BiVO}_4$ и в 7,6 раза – в случае $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Полученные порошки более экологически безопасны по сравнению с соединениями, содержащими шестивалентный хром и свинец, и могут быть использованы в качестве антикоррозионных пигментов для лакокрасочной промышленности.

Оценке возможности применения новых синтезированных соединений в качестве антикоррозионных пигментов в алкидных грунтовках естественной сушки посвящена работа [31]. Изготовлены грунтовочные составы, в которых промышленные антикоррозионные пигменты заменены на новые синтезированные пигменты на основе соединений переходных металлов различной природы (оксиды, фосфаты, карбиды, комплексные соединения) и фосфорсодержащие пигменты. Грунтовка, включающая пигмент на основе фосфата и оксида цинка в соотношении 40:60 (введенный пигмент заменен тетраоксихроматом цинка), позволяет получать покрытия с наиболее высоким комплексом защитных свойств в двухслойном покрытии.

В последние годы появляется все больше работ, показывающих, что одним из возможных путей снижения токсичности противокоррозионных грунтовок является замена хромсодержащих пигментов на соединения марганца [32]. Установлено, что некоторые соединения марганца являются равноценной заменой токсичным хромсодержащим ингибирующим пигментам, а их свойства подобны свойствам хрома: как и хром, марганец является *d*-элементом смежных групп, а также обладает переменной степенью окисления и способностью к комплексообразованию [33].

Цель работы [34] – разработка защитного грунтовочного состава на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 с использованием отвердителя марки АФ-2. За основу взята пигментная часть грунтовки марки ЭП-0191, содержащая микротальк и оксид цинка. Результаты исследований показали, что величина коррозионного поражения стальной подложки после 1000 ч контакта с раствором электролита уменьшается по мере увеличения содержания марганецсодержащего пигмента в покрытии.

В работе [32] исследовано влияние марганецсодержащих антикоррозионных пигментов на защитные свойства покрытий. В качестве пигментов использовали полученные керамическим способом манганит-сульфат бария, манганит кальция, манганат бария. Показано, что при содержании пигмента в полимере ниже критического уровня (35% (объемн.)) наблюдается повышение противокоррозионной эффективности покрытий, что позволяет рассматривать синтезированные продукты в качестве малотоксичной альтернативы хроматным пигментам.

М.Р. Зиганшиной с коллегами [33] исследована возможность замены цинкового крона в составе грунтовки марки ГФ-0119 на синтезированный пигмент «марганцевая голубая» (МГл). Приведены результаты оценки адгезии и степени повреждения ЛКП и металла под ним после 1000 ч выдержки в 0,5 М растворе NaCl (табл. 2). На основании полученных результатов разработана рецептура грунтовки покрытия, не уступающей по защитным свойствам грунтовке марки ГФ-0119. Сделано заключение о перспективности применения МГл в качестве противокоррозионного пигмента.

В работе [35] изучены рецептуры грунтовок на основе алкидного лака марки ПФ-053 и дисперсии марки Лакротэн Э-241. В качестве антикоррозионного пигмента использован соосажденный манганит-сульфат бария, который представляет интерес в качестве замены токсичных хромсодержащих пигментов. Защитные свойства исследуемых композиций сравнивали с результатами испытаний грунтовки марки ГФ-0119. Проведены коррозионные испытания полученных образцов окрашенной стали: 1000 ч выдержки в 3%-ном водном растворе NaCl. Для оценки противокоррозионных свойств сравнивали значения адгезии покрытий и площадь подпленочной коррозии (табл. 2).

Таблица 2

Комплексная оценка противокоррозионной эффективности грунтовок [33, 35]

Грунтовка	Площадь коррозии, %	Площадь пузырей, %	Адгезия, балл	Состояние покрытия, балл (по ГОСТ 9.407–84)
Грунтовка с содержанием МГл в пигментной части 22%	–	–	1	1
Алкидная грунтовка (на основе лака марки ПФ-053)	–	–	1	1
Вододисперсионная грунтовка (на основе дисперсии марки Лакротэн Э-241)				
Грунтовка ГФ-0119	0,5	1	2	1–2

Показано, что представленные грунтовки, содержащие в составе пигмент манганит-сульфата бария, проявляют большую, по сравнению с грунтовкой марки ГФ-0119, противокоррозионную эффективность, обладая при этом значительно меньшей токсичностью.

В результате исследований, проведенных в работе [36], разработаны рецептуры органорастворяемых эпоксидной и алкидной грунтовок, а также водорастворяемой стирол-акрилатной грунтовки на основе продукта манганата бария (содержащего гексоанальный $Ba_3Mn_2O_8$, а также кубический и орторомбический $BaSO_4$). Полученные грунтовки по защитным свойствам превосходят грунтовки марок ЭП-0191 и ГФ-0119, которые содержат тетраоксихромат цинка.

А.В. Сороковым [37] синтезирован ряд высокодисперсных марганец- и фосфонатсодержащих соединений (манганит-сульфаты бария, фосфонаты цинка и кальция), которые могут применяться в качестве пигментов в составе лакокрасочных композиций. Показано, что в водных вытяжках некоторых из синтезированных веществ и в экстрактах алкидных покрытий на их основе наблюдается существенное уменьшение тока коррозии металла. Среди марганецсодержащих пигментов наиболее высокие противокоррозионные свойства отмечены у манганит-сульфатов, включающих 13% манганита, а среди фосфонатсодержащих пигментов (продуктов реакции оксида цинка с оксиэтилидендифосфоновой кислотой) – у тех, которые включали 63% фосфоната. Предложены рецептуры алкидных грунтовок с пигментной частью на основе марганец-

и фосфонатсодержащих пигментов. Защитные свойства покрытий на основе данных грунтовок не уступают покрытию на основе грунтовки марки ГФ-0119, содержащей токсичные хроматы.

В работе [38] исследовано влияние марганецсодержащих пигментов на физико-механические характеристики эпоксидных покрытий в зависимости от степени окисления марганца и содержания пигмента. На основании полученных экспериментальных данных сделано заключение, что степень окисления марганца в значительной мере сказывается на относительной прочности покрытий. Так, пигмент на основе марганца со степенью окисления +4 оказал наибольшее положительное влияние на адгезионную прочность покрытий и прочность покрытий при растяжении.

Пигменты манганит-силиката кальция и манганит-фосфата кальция получены методом окислительно-восстановительного соосаждения в работе [39]. Синтезированные пигменты характеризуются высокими дисперсностью и интенсивностью, чистым цветом, отсутствием абразивных примесей, легкой диспергируемостью в пленкообразователях, свето- и атмосферостойкостью, стойкостью к действию солей, высокой укрывистостью, непрозрачностью для ультрафиолетовых лучей, а также придают покрытию механическую прочность и влагостойкость. Установлено, что алкидные покрытия, пигментированные соединениями марганца, не уступают, а по некоторым показателям даже превосходят грунтовку марки ГФ-0119, включающую тетраоксихромат цинка.

В работе [40] исследованы свойства эпоксидных покрытий на основе смолы марки Э-40 и отвердителя марки АФ-2, содержащие в качестве функционального пигмента манганиты бария, а также различные наполнители. Разработаны эпоксидные грунтовки, включающие марганецсодержащий пигмент с различными уровнем наполнения и соотношением между наполнителями. В данную грунтовку входят: смола марки Э-40, марганецсодержащий пигмент, микротальк, оксид цинка, растворитель и отвердитель марки АФ-2. Отмечено, что покрытия на основе этой грунтовки характеризуются высокими защитными свойствами.

Э.А. Нурисламовой с коллегами [41] исследована возможность использования в качестве антикоррозионного пигмента соосажденного манганит-фосфата кальция. Пленкообразователем выбран уралкид (алкидная смола, модифицированная изоцианатом). Сравнивали противокоррозионные свойства соосажденного манганит-фосфата кальция и ТОХЦ. Для исследования барьерных и ингибирующих свойств покрытий на основе синтезированных пигментов использовали результаты значения электрохимической емкости системы «окрашенный металл–электролит» и установившегося коррозионного потенциала стали под ЛКП.

Анализ коррозионного потенциала, электрической емкости, адгезии и площади коррозии образцов позволил сделать вывод, что пигмент манганит-фосфат кальция по своим защитным свойствам не уступает тетраоксихромату цинка.

В работе [42] путем соосаждения манганата (IV) и фосфата (V) кальция получен новый противокоррозионный пигмент, а также исследованы его ингибирующие свойства. В табл. 3 приведена сравнительная характеристика синтезированных пигментов (МФК0,5 и МФК1) в сравнении с ТОХЦ и манганатом (IV) кальция. Критерием защитной способности служила критическая концентрация хлорида натрия ($C_{NaCl}^{кр}$).

Сравнительные данные, представленные в табл. 3, показывают, что стойкость защитной пленки в вытяжках исследуемых пигментов по эффективности практически не уступает ТОХЦ. Изготовлены также образцы алкидной, уралкидной и стирол-акрилатной грунтовок с оптимальным составом, включающих разработанный

марганецсодержащий пигмент. Сделан вывод о высокой противокоррозионной эффективности разработанных грунтовок по сравнению с грунтовкой марки ГФ-0119 (содержащей в составе ТОХЦ).

Таблица 3

**Сравнительная характеристика синтезированных пигментов
в сравнении с тетраоксихроматом (ТОХЦ) и манганатом (IV) кальция**

Пигмент	рН водной вытяжки	Содержание веществ, раство- римых в воде, %	Установившийся коррозионный потенциал, мВ	$C_{NaCl}^{кр}$, ммоль/дм ³
Манганат (IV) кальция	7,0	5,25	125	311
МФК0,5		0,8	113	278
МФК1		0,5	91	220
ТОХЦ		0,2	180	265

Заключения

В настоящее время существует достаточно большое количество соединений, потенциально способных заменить хромсодержащие пигменты в рецептурах ЛКМ. Однако применение многих из них существенно ограничено в связи с их высокой стоимостью, нестабильностью структуры, специфичностью свойств или сложностью синтеза. Дальнейшие исследования в этой области, безусловно, должны учитывать данные ограничения. Из приведенных в данной статье направлений исследований особенно интересными представляются работы, посвященные изучению различных марганецсодержащих пигментов ввиду отсутствия у них указанных недостатков (по сравнению с керновыми пигментами или пигментами на основе солей церия).

До настоящего времени не найдено эффективного аналога, способного полностью заменить соединения хрома в составе ЛКМ, однако научный прогресс не стоит на месте – появляются варианты использования различных соединений, в том числе их комбинаций, для достижения необходимого уровня свойств, обеспечивающего желаемую защиту и соответствующего современным потребностям рынка.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // *Наука и жизнь*. 2012. №11. С. 16–21.
3. Железняк В.Г. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №5 (77). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-62-67.
4. Twite R.L., Bierwagen G.P. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys // *Progress in Organic Coatings*. 1998. No. 33. P. 91–100.
5. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // *Металлы Евразии*. 2010. №2. С. 6–11.
6. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Новикова Т.А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали и грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №5 (77). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 02.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Шелемба И.С. Волоконно-оптические датчики для мониторинга коррозионных процессов в узлах авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №3 (48). С. 26–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.

8. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области антикоррозионных полимерных составов для защиты от коррозии крепежных соединений контактных пар комбинированных конструкций (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №1 (46). С. 25–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-25-31.
9. Дринберг А.С., Ицко Э.Ф., Калинин Т.В. Антикоррозионные грунтовки. СПб.: НИПРО-ИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. 168 с.
10. Калининская Т.В., Дринберг А.С. Цветные пигменты. М.: ЛКМ-пресс, 2013. 360 с.
11. Chromate-free protective coatings: pat. EP 0792922B1; filed 26.02.97; publ. 03.09.97.
12. Chromate free waterborne epoxy corrosion resistant primer: pat. EP 1433821B1; filed 24.11.03; publ. 30.06.04.
13. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
14. Антикоррозионный пигмент: пат. 2330054 Рос. Федерация. №2007117422/04; заявл. 04.05.07; опубл. 27.07.08.
15. Ашуйко В.А., Иванова Н.П., Салычиц О.И. Свойства антикоррозионных фосфатсодержащих пигментов для лакокрасочных покрытий металлов // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов X Междунар. конф. Гродно, 2013*. С. 117–118.
16. Противокоррозионный пигмент: пат. 2151157 Рос. Федерация. №99115751/12; заявл. 19.07.99; опубл. 20.06.00.
17. Deya' C., Romagnoli R., del Amo B. A new pigment for smart anticorrosive coatings // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2007. No. 4 (2). P. 167–175.
18. Кузнецова О.П. Применение фосфоната кальция для пигментирования противокоррозионных покрытий // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. №8. С. 38–39.
19. Шереметьева И.М., Вахин А.В., Светлаков А.П. Антикоррозионные свойства керновых фосфонатных пигментов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. №11. С. 142–145.
20. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Новые пигменты и наполнители для производства ЛКМ // *Лакокрасочная промышленность*. 2017. №6. С. 20–23.
21. MacQueen R.C., Miron R.R., Granata R.D. Method for corrosion inhibitor mechanism studies in epoxy coater aluminum // *Journal of Coatings Technology*. 1996. No. 68 (857). P. 75–82.
22. Эмирова И.В., Алексеев А.А. Новые антикоррозионные пигменты // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2009. Т. 52. №6. С. 113–114.
23. Liu J., Yang S.C. Novel colloidal polyaniline fibrils made by template guided chemical polymerization // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1991. Is. 21. P. 1529–1531.
24. Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Противокоррозионные пигменты и наполнители с оболочкой из полианилина // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2012. №11. С. 49–52.
25. Курбатов В.Г., Кочкина Н.В., Индейкин Е.А. Использование оболочковых пигментов в составе полимерных противокоррозионных материалов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2014. Т. XXVIII. №3. С. 92–96.
26. Ситнов С.А., Вахин А.В., Хузиахметов Р.Х., Степин С.Н. Свойства механохимически полученных керновых фосфонатных пигментов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. №14. С. 71–73.
27. Противокоррозионный пигмент: пат. 2237073 Рос. Федерация. №2003123808/15; заявл. 29.07.03; опубл. 27.09.04.
28. Салычиц О.И., Орехова С.Е., Ашуйко В.А. Пигменты с антикоррозионными свойствами на основе соединений переходных металлов // *Труды БГТУ*. 2012. №3. С. 16–18.
29. Орехова С.Е., Ашуйко В.А., Курило И.И., Салычиц О.И. Синтез и свойства пигментов для лакокрасочных материалов с антикоррозионными свойствами // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: тезисы докладов IX Междунар. конф. Гродно, 2011*. С. 42–43.

30. Акулич Н.Е., Жарский И.М., Иванова Н.П., Курило И.И. Антикоррозионные свойства пигментов на основе ванадатов висмута и кальция // Вести Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2016. №2. С. 5–9.
31. Шутова А.Л., Глоба А.И., Прокопчук Н.Р. и др. Особенности применения новых пигментов в алкидных антикоррозионных грунтовках // Труды БГТУ. 2014. №4. С. 43–47.
32. Зиганшина М.Р., Степин С.Н. Противокоррозионные свойства покрытий, пигментированных соединениями марганца, полученными керамическим способом // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. №3. С. 34–40.
33. Зиганшина М.Р., Степин С.Н., Ахмадиева А.А. и др. Оценка противокоррозионных свойств «марганцевой голубой» // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. №9. С. 19–22.
34. Слободчикова И.В. Получение эпоксидной грунтовки с использованием марганецсодержащего пигмента // Лучшая научно-исследовательская работа – 2017: сб. ст. победителей VII Междунар. науч.-практ. конкурса. Пенза: Наука и просвещение, 2017. С. 18–23.
35. Карандашов С.А., Джанбекова А.В., Князева Н.А. Разработка антикоррозионных грунтовок // Globus. 2016. Т. 1. №10 (14). С. 8–11.
36. Афанасьев О.Л. Ингибирующие свойства полимерных покрытий, содержащих манганат бария: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2010. 16 с.
37. Сороков А.В. Противокоррозионные свойства синтетических марганец- и фосфонатсодержащих пигментов и грунтовок на их основе: дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2003. 118 с.
38. Зиганшина М.Р., Вахин А.В. Физико-механические свойства эпоксидных покрытий, наполненных марганецсодержащими пигментами // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №5. С. 42–43.
39. Зиганшина М.Р., Усманова Э.Д. Марганцевые пигменты для полимерных композиций декоративного назначения // Вестник Казанского технологического университета. 2013. №10. С. 138–140.
40. Зиганшина М.Р., Байбурина Э.А., Азизова Э.Т. Эксплуатационные свойства эпоксидных покрытий на основе смолы Э-40, наполненных марганецсодержащим пигментом // Вестник Казанского технологического университета. 2015. №1. С. 141–142.
41. Нурисламова Э.А., Баранов А.О., Гаптраванова А.В. Малотоксичный антикоррозионный пигмент // World Science: problems and innovations: сб. ст. XVI Междунар. науч.-практ. конф.: в 3 ч. Пенза: Наука и просвещение, 2017. Ч. 1. С. 69–72.
42. Гатауллина Э.Д. Противокоррозионные свойства фосфат (V) манганат (IV) кальция и разработка грунтовок на его основе: автореф. дис. канд. техн. наук / Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 2008. 20 с.

УДК 620.179

А.С. Бойчук¹, И.А. Диков¹, А.С. Генералов¹, С.И. Яковлева¹

ОСОБЕННОСТИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ МОНОЛИТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИЗ УГЛЕПЛАСТИКА В ПРОЦЕССЕ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ НА МАЛОЦИКЛОВУЮ УСТАЛОСТЬ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-108-115

Приведены результаты ультразвуковых исследований образцов из углепластика в процессе проведения испытаний на малоцикловую усталость. Установлено, что в процессе и после проведения циклических механических испытаний образцов при их ультразвуковом неразрушающем контроле с использованием эхо-импульсного метода необходимо проводить специальную корректировку усиления дефектоскопа, а также чувствительности контроля в зависимости от падения амплитуды донного эхо-сигнала относительно настроечного образца.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, неразрушающий контроль, ультразвуковой контроль, эхо-импульсный метод, механические испытания.

A.S. Boychuk¹, I.A. Dikov¹, A.S. Generalov¹, S.I. Yakovleva¹

THE FEATURES OF NON-DESTRUCTIVE INSPECTION OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC SOLID LAMINATE SAMPLES DURING LOW-CYCLIC FATIGUE TESTING

The results of CFRP samples ultrasonic inspection during low-cyclic fatigue testing are given in this article. It is established that for ultrasonic pulse-echo inspection during cycling mechanical testing and after the special correction of flaw detector's gain and inspection's sensitivity concerning back-wall echo decreasing in compare with testing specimen is necessary.

Keywords: fibre-reinforced plastics, nondestructive testing, ultrasonic testing, pulse-echo method, mechanical 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

Введение

Разработка и внедрение новых полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1–7] и технологий производства из них деталей и конструкций авиационной и космической техники [8–10] в настоящее время является одной из приоритетных задач. Современные элементы конструкций, такие как силовые детали летательных аппаратов, арочные конструкции мостовых сооружений и многое другое, в последние годы в все большей степени изготавливают из ПКМ, в особенности из углепластика. Широкое применение ПКМ связано с тем, что эти материалы позволяют существенно снизить массу и повысить прочность конструкции. Одним из наиболее важных звеньев при разработке новых материалов и технологий является проведение неразрушающего контроля с целью проверки качества изготавливаемой продукции. Как известно, в процессе изготовления ПКМ могут иметь место нарушение сборки пакета перед формованием, неправильно подобранные режимы формования, сбой в процессе формования. Все это

может привести к возникновению нарушений сплошности (дефектов) в готовой продукции. К наиболее распространенным производственным внутренним дефектам ПКМ можно отнести пористость, непропитку, расслоения, посторонние включения. Кроме того, рост дефектов производства и появление новых дефектов может иметь место в процессе физико-механических испытаний, в частности на малоцикловую усталость. Иногда при проведении испытаний в образцы намерено закладывают искусственные дефекты, для того чтобы изучить, как они будут вести себя под действием циклических механических нагрузок, а также как влияют на прочность.

В настоящее время для неразрушающего контроля монолитных изделий из ПКМ успешно применяются ультразвуковые эхо-импульсный и теневой методы [11–17]. Ультразвуковые методы контроля основаны на анализе параметров упругих волн, возбуждаемых в объекте контроля. В случае эхо-импульсного контроля анализируется сигнал, отраженный от дефекта, а при теневом методе следят за сигналом, прошедшим сквозь объект контроля. Во ФГУП «ВИАМ» выпущен ряд нормативных документов по применению данных методов при контроле изделий из монолитного пластика – от плоских панелей до конструктивно сложных изделий. Данные методы обеспечивают наибольшую чувствительность контроля, что очень важно при контроле образцов перед проведением физико-механических испытаний, а также в процессе их проведения. Эхо-импульсный метод применяется чаще, чем теневой, поскольку позволяет обеспечить более чувствительный контроль и помимо обнаружения дефектов и определения их площади еще и определить глубину их залегания. Кроме того, эхо-импульсный метод не требует двухстороннего доступа, что при определенных условиях очень важно. Основной недостаток данного метода – наличие приповерхностных неконтролируемых (мертвых) зон. В зависимости от толщины контролируемого изделия и его акустических свойств мертвые зоны могут составить от 0,3 до 1 мм. При использовании эхо-импульсного метода также необходимо обеспечивать стабильный акустический контакт между преобразователем и объектом контроля и применять специальные контактные жидкости, что при определенных условиях является непростой задачей.

Проведение с высоким разрешением ультразвукового неразрушающего контроля образцов монолитных ПКМ перед проведением физико-механических испытаний было описано в работе [18]. Не менее важным является проведение контроля образцов при механических испытаниях, в том числе на малоцикловую усталость. При этом в процессе циклического нагружения необходимо наблюдать, как происходит рост дефектов, а также следить за появлением новых дефектов. В ходе испытаний под действием нагрузок образцы ПКМ могут получать микрповреждения, что влечет за собой изменение их акустических свойств и требует внесения соответствующих корректировок при настройке и проведении ультразвукового неразрушающего контроля.

Во ФГУП «ВИАМ» проведены исследования и установлены особенности контроля монолитных ПКМ в процессе проведения физико-механических испытаний. Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.3. «Методы неразрушающих исследований и контроля» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19].

Материалы и методы

Для проведения исследований применяли монолитные образцы из углепластика размером 250×20 мм и толщиной 5 мм (рис. 1), изготовленные по технологии автоклавного формования с последующей вырезкой из одной плиты.

Испытания на малоцикловую усталость образцов проводили с использованием испытательной машины Walter+Bai LFV-100 путем их нагружения при различной

нагрузке и количестве циклов. При испытаниях на малоцикловую усталость образцов из ПКМ на начальной стадии разрушения происходит накопление микрповреждений в виде растрескивания матрицы. Это обстоятельство приводит к ухудшению акустических свойств материала и, как следствие, к уменьшению чувствительности контроля. По мере увеличения количества циклов испытаний, а также изменения прикладываемой нагрузки, данные микрповреждения все больше накапливаются в материале и тем самым сильнее изменяют его акустические свойства. Испытания на малоцикловую усталость проводились не с целью определения физико-механических характеристик, а для получения в образцах микрповреждений перед их разрушением, поэтому условия проведения испытаний в данной статье не указаны. Степень накопления микрповреждений оценивали по амплитуде донного эхо-сигнала.



Рис. 1. Образцы из углепластика для испытаний на малоцикловую усталость и ультразвуковых исследований

Для проведения ультразвуковых исследований использовали как ручной контроль, если образец в процессе проведения испытаний на малоцикловую усталость нельзя снять с захватов испытательной машины, так и автоматизированный, если образцы допускается снимать с испытательной машины в процессе проведения испытаний.

Для ультразвуковых исследований ручным способом использовали ультразвуковой дефектоскоп OmniScan MX (Olympus NDT), фазированную решетку Olympus NDT 5L-64-NW1 с рабочей частотой 5 МГц, прямоугольную призму из полистирола SNW1-0L-NIC-C и кодировщик Encoder. Для создания акустического контакта использовали дистиллированную воду. Для проведения анализа результатов, полученных с использованием дефектоскопа OmniScan MX, применяли специальное программное обеспечение TomoView Analysis (Olympus NDT).

Для ультразвуковых исследований образцов автоматизированным способом использовали иммерсионную ультразвуковую установку ScanMaster LS-500 и фокусированный ультразвуковой одноэлементный пьезоэлектрический преобразователь (ПЭП) с рабочей частотой 5 МГц. Исследования проводили в иммерсионной ванне (образцы полностью погружали в воду).

Все изготовленные образцы исследованы ультразвуковым эхо-импульсным методом до испытаний: они имели идентичные акустические свойства и дефектов не содержали, также для них определена максимально достижимая чувствительность контроля. При проведении ультразвуковых исследований использовали фокусировку ультразвукового пучка в середину толщины исследуемого образца, а критерием определения максимально достижимой чувствительности контроля было выполнение условия, при котором отношение амплитуды эхо-сигнала от плоскодонного отражателя к амплитуде эхо-сигналов шума структуры материала образца было не менее 8 дБ.

Результаты и обсуждение

Для всех исследуемых образцов из углепластика максимально достижимая чувствительность ультразвукового контроля с использованием высокочастотного эхоимпульсного метода до испытаний, как при ручном, так и при автоматизированном способе контроля, эквивалентна выявлению плоскодонного отражателя диаметром 2 мм, что является более высокой чувствительностью по сравнению со стандартными методиками контроля (в них, как правило, чувствительность контроля эквивалентна выявлению плоскодонного отражателя диаметром 5 мм и более).

По результатам проведения сравнения донных эхо-сигналов исходного образца 1 (не подвергавшегося циклическим механическим нагрузкам) с образцами 2–4 после различных циклических механических нагрузок установлено, что падение амплитуды донных эхо-сигналов на образцах 2–4 в рабочей части составило 6, 10 и 14 дБ соответственно. Значения падения донных эхо-сигналов после циклических испытаний при ручном и автоматизированном контроле приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты ультразвукового контроля образцов из углепластика ручным способом с использованием фазированной решетки в процессе испытаний на малоцикловую усталость

Условный номер образца	Падение амплитуды донного эхосигнала, дБ	Плоскодонный отражатель диаметром, мм						Положение отражателя
		2		3		4		
		Амплитуда эхосигнала от отражателя, %	Отношение «сигнал от отражателя/шум», дБ	Амплитуда эхосигнала от отражателя, %	Отношение «сигнал от отражателя/шум», дБ	Амплитуда эхосигнала от отражателя, %	Отношение «сигнал от отражателя/шум», дБ	
1	0	80	9,8	80	13,0	80	14,0	Средний
		80	9,8	80	13,0	80	14,0	Дальний
2	6	62	9,8	58	12,3	48	11,3	Средний
		50	8,0	56	12,0	58	13,0	Дальний
3	10	47	5,1	43	8,0	43	9,1	Средний
		59	7,1	55	9,4	56	11,4	Дальний
4	14	39	2,6	48	4,4	45	6,0	Средний
		35	1,6	65	5,7	72	10,7	Дальний

Таблица 2

Результаты ультразвукового контроля образцов из углепластика автоматизированным способом с использованием одноэлементных пьезоэлектрических преобразователей в процессе испытаний на малоцикловую усталость

Услов- ный номер образца	Падение ампли- туды донного эхо- сигнала, дБ	Плоскодонный отражатель диаметром, мм						Положе- ние от- ражателя
		2		3		4		
		Амплиту- да эхо- сигнала от отражате- ля, %	Отношение «сигнал от отражате- ля/шум», дБ	Амплиту- да эхо- сигнала от отражате- ля, %	Отношение «сигнал от отражате- ля/шум», дБ	Амплиту- да эхо- сигнала от отражате- ля, %	Отношение «сигнал от отражате- ля/шум», дБ	
1	0	80	11,2	80	11,2	80	13,4	Средний
		80	11,2	80	11,2	80	13,4	Дальний
2	6,8	61	9,7	75	10,6	51	8,6	Средний
		50	8,0	76	10,8	71	11,5	Дальний
3	8,8	35	6,3	43	6,6	43	8,1	Средний
		47	8,8	50	8,0	60	11,0	Дальний
4	12	39	5,0	53	8,5	43	8,1	Средний
		50	7,1	57	9,1	73	12,7	Дальний

Если вновь обратиться к стандартным методикам ультразвукового контроля монолитных деталей и конструкций из ПКМ с использованием эхо-импульсного метода, то в них при отличии акустических свойств настроечного образца (в данном случае таким является образец 1) и объекта контроля (образцы 2–4) проводится соответствующая корректировка усиления дефектоскопа (усиления принятого преобразователем сигнала), т. е. в точке временной регулировки чувствительности добавляется или убивается определенная величина усиления, которая определяется как разность амплитуд донных эхо-сигналов на настроечном образце (образец 1) и объекте контроля (образцы 2–4). При этом чувствительность контроля оставляют неизменной. Однако, как упомянуто ранее, в стандартных методиках ультразвукового контроля ПКМ чувствительность контроля не более выявления дефекта, эквивалентного плоскодонному отражателю диаметром 5 мм. При проведении ультразвукового контроля монолитных образцов после циклических механических нагрузок на повышенной чувствительности (в данном случае – это 2 мм), т. е. при выявлении дефектов, эквивалентных плоскодонным отражателям диаметром менее 5 мм, указанная ранее корректировка усиления может не срабатывать.

Для проверки этого предположения в образцах с полученной поврежденностью, а также в образце, не подвергавшемся циклическим механическим нагрузкам, просверлены «ближний» (на глубину 0,6 мм от поверхности ввода ультразвуковой волны в материал), «средний» (в середине исследуемого образца) и «дальний» (на глубину 0,6 мм относительно донной поверхности) плоскодонные отражатели диаметром 2; 3 и 4 мм (рис. 2).

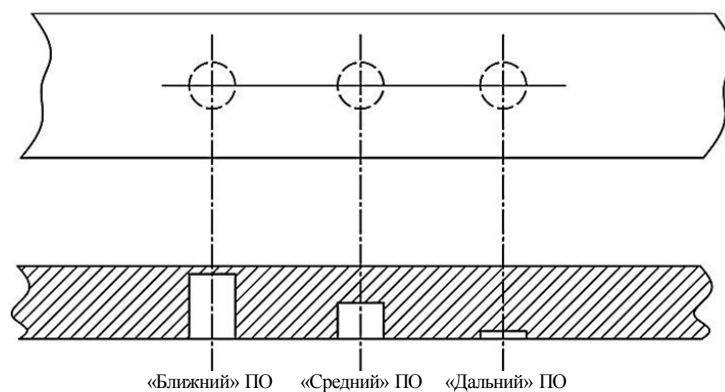


Рис. 2. Засверловка «ближнего», «среднего» и «дального» плоскодонных отражателей (ПО) в образцы

Проведена настройка дефектоскопа по плоскодонным отражателям диаметром 2 мм, изготовленным в образце 1, и проведен контроль таких же плоскодонных отражателей, изготовленных в образцах 2–4, с учетом корректировки усиления дефектоскопа из-за разностей в амплитудах донных эхо-сигналов. По результатам контроля измерены амплитуды эхо-сигналов от плоскодонных отражателей, изготовленных в середине толщины образцов («средний») и на глубину 0,6 мм относительно донной поверхности («дальний»), а также замерены отношения «сигнал от плоскодонного отражателя/шум». Точно такие же операции проделаны и для плоскодонных отражателей диаметром 3 и 4 мм. Результаты представлены в табл. 1 и 2. Амплитуды эхо-сигналов от «ближних» отражателей в образцах 2–4 практически равны эхо-сигналу от «ближнего» отражателя в образце 1, так как глубина залегания этих отражателей довольно мала, и затухание ультразвуковой волны, прошедшей от поверхности ввода до отражателя и обратно, изменяется незначительно, поэтому данные по ним в табл. 1 и 2 не представлены.

Анализируя данные из табл. 1 и 2, можно сделать вывод, что критерию, при котором отношение амплитуды эхо-сигнала от плоскодонного отражателя к амплитуде эхо-сигналов шума структуры материала образца, не менее 8 дБ не удовлетворяют: «средний» и «дальний» отражатели диаметром 2 мм в образце 3, «средние» и «дальние» отражатели диаметром 2 и 3 мм, а также «средний» отражатель диаметром 4 мм в образце 4 при контроле ручным способом с использованием фазированной решетки, а при контроле автоматизированным способом с использованием одноэлементных ПЭП – «средние» отражатели диаметром 2 и 3 мм в образце 3, «средний» и «дальний» отражатели диаметром 2 мм в образце 4. Кроме того, во всех образцах после испытаний наблюдается снижение амплитуды отраженного эхо-сигнала от плоскодонных отражателей, что, вероятно, связано с ухудшением акустических свойств образцов (увеличения падения амплитуды донных эхо-сигналов в образцах) вследствие накопления в них микроповреждений. Из данных табл. 1 и 2 также видно, что падение амплитуды отраженного эхо-сигнала от «средних» плоскодонных отражателей в большинстве случаев больше, чем падение амплитуды от «дальних» отражателей. Это может быть связано с неравномерным распределением накопленных микроповреждений по толщине образца и, как следствие, неравномерным затуханием ультразвукового сигнала по глубине материала.

Таким образом, можно сделать вывод, что такой меры, как ввод корректировки временной регулировки чувствительности недостаточно для достоверного выявления дефектов в образцах после циклических механических испытаний. Поэтому одним из вариантов выходов является дифференцированное «загрубление» чувствительности (увеличение размера выявляемого дефекта) в зависимости от акустических свойств образцов, которые косвенно оцениваются по падению амплитуды донного эхо-сигнала в образце.

Заключения

Проведены ультразвуковые исследования образцов из углепластика в процессе испытаний на малоцикловую усталость. Различная повреждаемость образцов в процессе испытаний получена путем изменения нагрузки и количества циклов. Изменение амплитуд донных сигналов в испытанных образцах относительно исходного состояния составило от 6 до 14 дБ.

Анализ результатов ультразвуковых исследований, приведенных в табл. 1 и 2, показывает, что при проведении ультразвукового контроля образцов из углепластика в процессе циклических механических испытаний, при которых имеет место появление и накопление микроповреждений, необходимо по мере накопления микроповреждений, которое оценивается по падению амплитуды эхо-сигнала от донной поверхности, корректировать не только усиление, но и чувствительность контроля. При определенном значении падения амплитуды донного эхо-сигнала чувствительность необходимо «загрублять» до тех пор, пока амплитуды эхо-сигналов от отражателей не будут превышать порог обнаружения, а запас по шумам составлять не менее 8 дБ.

Одновременно с этим установлено, что микроповреждения, растрескивание матрицы, также как и пористость [20], вследствие особенностей механики разрушения могут неравномерно распределяться в объеме материала, из-за чего дефект одного и того же размера (несмотря на корректировку и увеличение диаметра контрольного отражателя) может выявляться по-разному. Решением этой задачи может стать введение не линейной корректировки временной регулировки чувствительности, а коррекции усиления поглубинно в зависимости от распределения микроповреждений в объеме материала. Для этого возможно использовать сигналы структурных шумов.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ: материалы нового поколения для ПД-14 // Крылья Родины. 2019. №7–8. С. 54–58.
3. Савин С.П. Применение современных полимерных композиционных материалов в конструкции планера самолетов семейства МС-21 // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. №4 (2). С. 686–693.
4. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №2. С. 37–42.
5. 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.
6. Куцевич К.Е., Дементьева Л.А., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Клеевые препреги – перспективные материалы для деталей и агрегатов из ПКМ // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 379–387. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-379-387.
7. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н. и др. Перспективные полимерные материалы для конструкционных композиционных изделий с энергоэффективным режимом формования // Пластические массы. 2020. №3–4. С. 52–54.
8. 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: 01.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-6-5-5.
9. Тимошков П.Н. Оборудование и материалы для технологии автоматизированной выкладки препрегов // Авиационные материалы и технологии. 2016. №2 (41). С. 35–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-35-39.
10. Вешкин Е.А. Особенности безавтоклавного формования низкопористых ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №2 (38). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-7-7.
11. Неразрушающий контроль: справочник: в 8 т. / под общ. ред. В.В. Клюева. 2-е изд., испр. М.: Машиностроение, 2006. Т. 3: Ультразвуковой контроль / И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге. 864 с.
12. Борисенко В.В. Автоматизация неразрушающего контроля композиционных материалов // В мире неразрушающего контроля. 2020. Т. 23. №2. С. 4–7.
13. Борисков Ю.В. Когерентная адаптивная фокусировка для контроля композитов со сложной геометрией // В мире неразрушающего контроля. 2020. Т. 23. №2. С. 9–12.
14. Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Диков И.А., Генералов А.С. Оценка возможности определения пористости в углепластике ультразвуковым теневым методом // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №7 (55). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.07.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-11-11.
15. Бойчук А.С., Генералов А.С., Далин М.А., Диков И.А. Контроль монолитных деталей и конструкций авиационной техники, изготавливаемых из ПКМ, ультразвуковым методом неразрушающего контроля с использованием фазированных решеток // Сб. тр. X Всерос. конф. ТестМат «Основные тенденции, направления и перспективы развития методов неразрушающего контроля в аэрокосмической отрасли». М.: ВИАМ, 2018. С. 18–31. URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/1063.pdf> (дата обращения: 21.08.2020).
16. Brotherhood C.J., Drinkwater B.W., Freemantle R.J. An ultrasonic wheel-array sensor and its application to aerospace structures // Insight. 2003. Vol. 45. No 11. P. 729–734.
17. Стариковский Г.П., Карабутов А.А., Курятин А.А. Неразрушающий контроль интегральных конструкций из полимерных композиционных материалов // В мире неразрушающего контроля. 2011. №4. С. 61–65.

18. Бойчук А.С., Диков И.А., Генералов А.С. Повышение чувствительности и разрешающей способности ультразвукового неразрушающего контроля монолитных образцов из ПКМ с использованием фазированных решеток // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. №3 (56). С. 83–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-83-88.
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. Бойчук А.С., Чертищев В.Ю., Диков И.А., Генералов А.С., Славин А.В. Влияние морфологии пор на ультразвуковой контроль пористости в углепластике эхо-импульсным методом // *Контроль. Диагностика*. 2018. №8. С. 22–29.

УДК 678.84

А.А. Беляев¹, Е.Е. Беспалова¹

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОТРАЖЕНИЯ НА СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ С ПОМОЩЬЮ АНАЛИЗАТОРОВ ЦЕПЕЙ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-116-124

Описаны особенности измерения коэффициентов отражения радиопоглощающих материалов с помощью анализаторов цепей на сверхвысоких частотах. Приводятся результаты измерений одного из типовых радиопоглощающих материалов с использованием анализатора цепей и проведено их сравнение с результатами измерений с помощью панорамного измерителя КСВН. По результатам проведенных измерений сделаны выводы о возможности использования описанных методов измерений коэффициентов отражения радиопоглощающих материалов.

Ключевые слова: радиопоглощающий материал, коэффициент отражения, сверхвысокие частоты, радиотехнические свойства, анализатор цепей, панорамный измеритель КСВН.

А.А. Belyaev¹, Е.Е. Bespalova¹

FEATURES OF MEASUREMENT OF REFLECTIVE FACTOR IN SUPERHIGH FREQUENCIES BY MEANS OF ANALYZERS OF CHAINS

Features of measurement of factors of reflection of radio absorbing materials by means of analyzers of chains at super-high frequencies are described. Results of measurements of one of standard radio absorbing materials with use of the analyzer of chains are given and comparison with results of measurements by means of a measuring instrument of KSVN panoramic is carried out them. By results of the carried-out measurements conclusions are drawn on possibility of use of the described methods of measurements of factors of reflection of radio absorbing materials.

Keywords: radio absorbing material, factor of reflection, super-high frequencies, radio engineering properties, the analyzer of chains, KSVN measuring instrument panoramic.

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 повседневную жизнь все шире внедряется радиотехническая аппаратура – как излучающая, так и принимающая электромагнитные волны на сверхвысоких частотах. Это аппаратура сотовой связи и всевозможные беспроводные устройства – например, для организации локальных беспроводных сетей (Bluetooth и Wi-Fi) и глобальных беспроводных сетей на основе GPRS, CSD, LTE, HSPA, 2G, 3G, 4G и 5G. При этом взаимовлияние на сверхвысоких частотах как отдельных устройств, так и узлов и блоков внутри устройств зачастую оказывается довольно значительным и затрудняющим нормальную работу оборудования. Одним из способов решения этой проблемы является применение материалов, поглощающих электромагнитное излучение.

Начиная приблизительно с середины прошлого века все больше внимания уделяется композиционным и функциональным материалам и их применению в различных целях [1–6]. Необходимо отметить, что за прошедшие несколько десятилетий широкое применение (как в промышленности, так и в бытовых устройствах) получили радиопоглощающие материалы, обеспечивающие поглощение электромагнитного излучения, – для обеспечения электромагнитной совместимости различных радиотехнических устройств, используемых в сотовой связи и при создании беспроводных сетей. В процессе разработки и при поставке радиопоглощающих материалов, особенно собранных из нескольких слоев и работающих в широкой полосе частот, очень важным моментом является достоверность измерения на экспериментальных установках коэффициента отражения. Наиболее часто для этих целей в последние десятилетия используют анализаторы цепей. При этом зачастую проводят просто измерения коэффициента отражения образцов материалов, плотно прижатых или к открытому концу волновода, или к раскрытию рупорной антенны, без учета влияния неоднородностей измерительного тракта (коаксиальных и коаксиально-волноводных переходов).

В данной статье обсуждаются особенности измерения коэффициентов отражения радиопоглощающих материалов с помощью современных анализаторов цепей на сверхвысоких частотах. Приведены результаты измерений одного из типовых радиопоглощающих материалов с использованием анализатора цепей и сделано их сравнение с результатами измерений с помощью панорамного измерителя коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН).

Материалы и методы

При существующей практике изучение свойств материалов на сверхвысоких частотах основано на исследовании распространения электромагнитных волн как в самом материале, так и на границе раздела «материал–среда». При этом образцы материалов как минимум имеют две плоскопараллельные границы. Обычно используются следующие методы измерения параметров материалов [7–23]:

- *квазиоптические*, основанные на измерении коэффициентов отражения и прохождения электромагнитной волны от слоя материала;
- *волноводные*, основанные на измерении параметров двух- или четырехполюсника, представляющего собой отрезок волновода с помещенным внутрь образцом материала;
- *резонаторные*, основанные на измерении изменения резонансной частоты и добротности резонатора при внесении в резонатор образца материала.

В данной статье рассмотрены квазиоптические методы измерения коэффициента отражения.

Необходимо учесть, что понятие коэффициента отражения без дальнейших уточнений неоднозначно. Комплексный коэффициент отражения (безразмерная величина) по напряженности электрического поля ρ_E^* (магнитного поля ρ_H^*) определяется как отношение комплексных амплитуд напряженности электрического поля (магнитного поля) отраженной ($E_{отр}^*(H_{отр}^*)$) и падающей волн ($E_{пад}^*(H_{пад}^*)$):

$$\rho_E^*(\rho_H^*) = \frac{E_{отр}^*}{E_{пад}^*} \left(\frac{H_{отр}^*}{H_{пад}^*} \right), \quad (1)$$

$$\rho_H^* = -\rho_E^*. \quad (2)$$

Коэффициент отражения «по мощности» ρ (безразмерная величина) определяется как отношение потоков мощности отраженной и падающей волн:

$$\rho = |\rho_E^*|^2 = |\rho_H^*|^2 \quad (3)$$

или в процентах

$$\rho_{\%} = 100 \cdot \rho. \quad (4)$$

Чаще всего коэффициент отражения $\rho_{дБ}$ выражают в дБ (отрицательная величина):

$$\rho_{дБ} = 10 \cdot \lg \rho = 20 \cdot \lg |\rho_E^*|. \quad (5)$$

В ряде случаев используют модуль коэффициента отражения, называя его коэффициентом отражения «по напряженности поля», хотя более правильно называть коэффициентом отражения «по модулю». Коэффициент отражения по модулю $\rho_{мод}$ (безразмерная величина) определяется как отношение модулей соответствующих напряженностей отраженной и падающей волн:

$$\rho_{мод} = \left| \frac{E_{отр}^*}{E_{пад}^*} \right| = \left| \frac{H_{отр}^*}{H_{пад}^*} \right|. \quad (6)$$

или в процентах

$$\rho_{мод\%} = 100 \cdot \rho_{мод}. \quad (7)$$

Интервал измеряемых величин коэффициента отражения, как правило, находится в пределах от -30 до 0 дБ по мощности или соответственно – от 0,1 до 100%.

В качестве типового радиопоглощающего материала использовали листовой радиопоглощающий материал толщиной 1,5 мм на основе каучука, наполненного 80% (по массе) порошка карбонильного железа марки Р-10.

Для измерений использовали следующие технические средства измерений.

1. Анализатор цепей векторный N5230A/C-420 фирмы Agilent Technologies со следующими основными параметрами:

Диапазон частот, ГГц	От 0,1 до 40
Число портов, шт.	2
Динамический диапазон, дБ	90
Уровень собственных шумов, дБ·м	-95
Максимальная выходная мощность, дБ·м	-5
Точка компрессии усиления на 0,1 дБ, дБ·м	-8,5
Зашумленность графиков (полоса промежуточной частоты 1 кГц), дБ	0,020
Диапазон автоматической регулировки мощности, дБ	20
Максимальное значение полосы промежуточной частоты, кГц	250
Быстродействие, мкс	9

Основные метрологические характеристики анализатора цепей N5230A/C-420:

Пределы допускаемой абсолютной погрешности мощности выходного сигнала установки, дБ	±1,5
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений модуля коэффициента передачи, дБ:	
от -49,99 до 0 дБ	±0,4
от -70 до -50 дБ	±2,6
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений фазы коэффициента передачи, градус:	
от -49,99 до 0 дБ	±2,7
от -70 до -50 дБ	±20,1

Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений модуля коэффициента отражения	$\pm 0,0074$
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений фазы коэффициента отражения, градус	$\pm 4,3$
Средний уровень собственных шумов (для полосы пропускания 10 Гц), дБ/мВт (не более)	-90

2. Приемопередающая антенна П6-59 со следующими основными параметрами:

Рабочий диапазон частот, ГГц	От 1,0 до 18
Коэффициент усиления антенны, дБ	От 6 до 20
Коэффициент калибровки антенны, дБ (m^{-1})	От 23 до 38
Пределы допустимой основной погрешности коэффициента усиления антенны, дБ (не более)	± 2
КСВН антенны (максимальный/типовой)	2,0/1,5
Поляризация	Линейная
Уровень боковых лепестков, дБ (не более)	-10
Волновое сопротивление входа антенны, Ом	50
Переходный соединитель, мм	7,00/3,04
Максимальная мощность на входе антенны, Вт	10
Диапазон рабочих температур, °C	От -10 до +50

3. Панорамный измеритель КСВН Р2-61 со следующими основными параметрами:

Диапазон частот, ГГц	8,24–12,05
Пределы измерения КСВН	1,05–5,0
Пределы измерения ослабления, дБ (соответственно динамический диапазон составляет 35 дБ)	-35–0
Пределы допустимой погрешности измерения, % (не более):	
КСВН	5
ослабления	5
Полоса качания частоты измерителя:	
минимальная, МГц	Не более 120
максимальная	Полный диапазон частот
Сечение коаксиального выхода, мм	7/3
Волновое сопротивление, Ом	50

Из приведенных характеристик видно, что динамический диапазон анализатора цепей N5230A/C-420 (90 дБ) значительно превышает динамический диапазон измерителя КСВН Р2-61 (35 дБ). Ориентируясь на приведенные параметры, некоторые разработчики радиопоглощающих материалов считают возможным проводить измерения коэффициента отражения радиопоглощающих материалов с использованием анализаторов цепей такого типа путем прямых измерений, как это делалось ранее с использованием панорамных измерителей КСВН с волноводными трактами. При этом учитывается большой положительный опыт проведения измерений коэффициентов отражения радиопоглощающих материалов с использованием панорамных измерителей КСВН с волноводными рефлектометрами, в том числе в производственных условиях, но совершенно не учитываются погрешности, вносимые коаксиально-волноводными переходами и сверхвысокочастотными кабелями, используемыми в анализаторах цепей.

Сначала рассмотрим процедуру измерения коэффициента отражения в соответствии с методикой МИ1.2.047–2012 «Методика измерения коэффициента отражения

в свободном пространстве в диапазоне частот от 0,1 до 40 ГГц» (зарегистрирована в Федеральном реестре по обеспечению единства измерений под №ФР.1.37.2012.13172).

Измерения коэффициента отражения при этом выполняют методом, основанным на сравнении уровней электромагнитной волны, отраженной от эквивалента отражателя с $\rho=1$ (металлической поверхности) и от образца радиопоглощающего материала. Сигнал падающей волны с одного из портов анализатора цепей через фидерный тракт поступает на антенну, облучающую испытываемый образец, расположенный на металлической подложке. С целью уменьшения уровня помех от окружающих предметов образец располагается в ближней зоне антенны. Отраженный от образца сигнал через антенну и фидерный тракт поступает на упомянутый порт анализатора цепей.

С помощью встроенного программного обеспечения применяемого векторного анализатора цепей можно индцировать измеренные на входе антенны значения комплексного коэффициента отражения по напряженности электрического поля $\rho_{E \text{ изм}}$, коэффициента отражения по модулю $\rho_{\text{мод изм}}$ и коэффициента отражения в децибелах $\rho_{\text{дБ изм}}$.

В методе предусмотрено выделение сигнала, отраженного от образца, из суммы сигналов, отраженных соответственно от образца и от антенно-фидерного тракта, приведенного к раскрытию рупорной антенны.

Обычно определяемой величиной, характеризующей образец, является коэффициент отражения по мощности $\rho_{\text{обр}}$ или коэффициент отражения в децибелах $\rho_{\text{дБ обр}}$. Измеренная величина коэффициента отражения $\rho_{\text{изм}}$ при каком-либо одном определенном положении образца относительно раскрытия антенны является суммарным коэффициентом отражения от образца и от антенно-фидерной системы, приведенным к плоскости, в которой производится измерение образца. Коэффициент отражения антенно-фидерной системы обусловлен отражениями электромагнитной волны на входе-выходе антенны и отражениями в неоднородностях фидерной системы. Собственная величина коэффициента отражения антенно-фидерной системы практически не зависит от свойств образца, образец может повлиять на отражательные свойства самой антенны только при непосредственном соприкосновении (контакте) образца с раскрытием антенны (влияние на ближнее поле антенны).

После проведения калибровки с помощью эквивалента отражателя с $\rho=1$ (металлического экрана) измеренный коэффициент отражения отражателя индцируется как 1 (100%) или 0 дБ, а измеренные значения коэффициента отражения образца индцируются относительно коэффициента отражения от металлического экрана как доли единицы или как отрицательные значения в децибелах. При этом собственное отражение антенны может внести значительную ошибку в результат измерения коэффициента отражения образца ($\rho_{\text{изм}}$).

Выделение коэффициента отражения образца из суммарного коэффициента отражения осуществляется с помощью определения максимальной и минимальной величины коэффициента отражения «по модулю» при перемещении образца относительно раскрытия антенны вдоль ее оси. При перемещении образца относительно антенны меняется фаза сигнала, отраженного от образца, и, следовательно, разность фаз между коэффициентом отражения от антенны и коэффициентом отражения от образца, при этом периодически наблюдаются положения образца относительно антенны, при которых отраженные сигналы будут складываться в фазе (сумма модулей) и будут индцироваться максимумы $\rho_{\text{мод макс}}$, и положения образца, при которых отраженные сигналы складываются в противофазе (разность модулей) и будут индцироваться минимумы $\rho_{\text{мод мин}}$:

$$\rho_{\text{мод макс}} = \rho_{\text{мод обр}} + \rho_{\text{мод а}}; \quad (8)$$

$$\rho_{\text{мод мин}} = |\rho_{\text{мод обр}} - \rho_{\text{мод а}}|, \quad (9)$$

где $\rho_{\text{мод обр}}$, $\rho_{\text{мод а}}$ – соответственно модуль коэффициента отражения образца и антенны (безразмерная величина).

Величину $\rho_{\text{мод обр}}$ определяют следующие соотношения:

$$\rho_{\text{мод обр}} = \frac{\rho_{\text{мод макс}} + \rho_{\text{мод мин}}}{2} \text{ и } \rho_{\text{мод а}} = \frac{\rho_{\text{мод макс}} - \rho_{\text{мод мин}}}{2} \text{ при } \rho_{\text{мод обр}} \geq \rho_{\text{мод а}}; \quad (10)$$

$$\rho_{\text{мод обр}} = \frac{\rho_{\text{мод макс}} - \rho_{\text{мод мин}}}{2} \text{ и } \rho_{\text{мод а}} = \frac{\rho_{\text{мод макс}} + \rho_{\text{мод мин}}}{2} \text{ при } \rho_{\text{мод обр}} \leq \rho_{\text{мод а}}. \quad (11)$$

Величина $\rho_{\text{мод а}}$ должна быть предварительно измерена в свободном пространстве или при условиях, имитирующих свободное пространство.

Измерения коэффициента отражения проводили на стенде, функциональная схема которого приведена на рис. 1. В состав стенда входят анализатор цепей векторный N5230A/C-420 фирмы Agilent Technologies с антенной П6-59. Измерения проводили в режиме одной приемопередающей антенны (определение параметра S_{11} образца). В процессе измерений апертура антенны параллельна поверхности образца. Образец находится в ближней зоне антенны. Порт 1 анализатора цепей подключен к приемопередающей антенне. Перед измерением коэффициента отражения проводится калибровка системы «анализатор цепей–антенна» при отсутствии образца и при перекрытой эквивалентом отражателя с $\rho=1$ апертурой антенны.

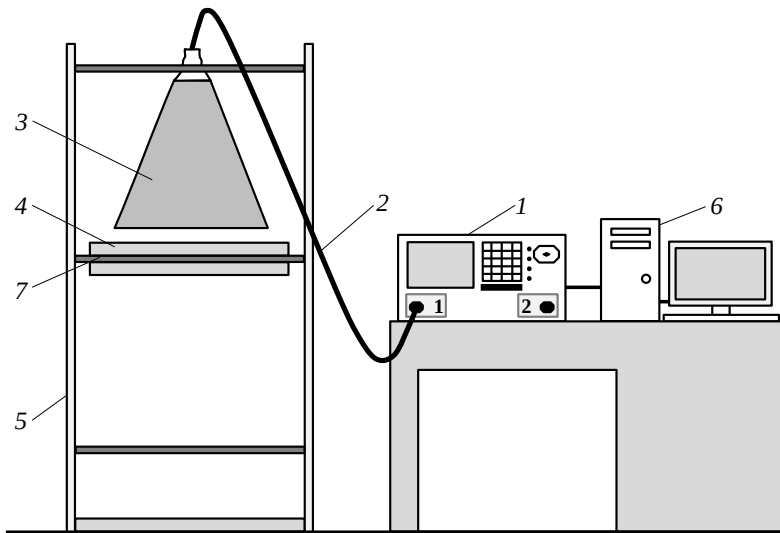


Рис. 1. Функциональная схема стенда с использованием анализатора цепей для измерения коэффициента отражения (ρ) образца радиопоглощающего материала:

1 – анализатор цепей векторный N5230A/C-420 фирмы Agilent Technologies; 2 – кабель СВЧ; 3 – приемопередающая антенна; 4 – образец радиопоглощающего материала; 5 – стойка для установки антенн и перемещения образца; 6 – персональный компьютер; 7 – эквивалент отражателя с $\rho=1$

Таким образом, при измерениях по МИ1.2.047–2012 измеряемый образец перемещается относительно раскрыва антенны вдоль ее оси.

При прямых измерениях коэффициента отражения с использованием анализаторов цепей проводится сравнение коэффициентов отражения рупорной антенны от металлического экрана и от образца радиопоглощающего материала, располагающихся непосредственно на раскрыве рупорной антенны, без перемещения образца.

Измерения с использованием панорамного измерителя КСВН Р2-61 проводили в соответствии с РТМ1.2.171–2002 «Оценка коэффициента отражений материалов и элементов изделий». Функциональная схема стенда приведена на рис. 2.

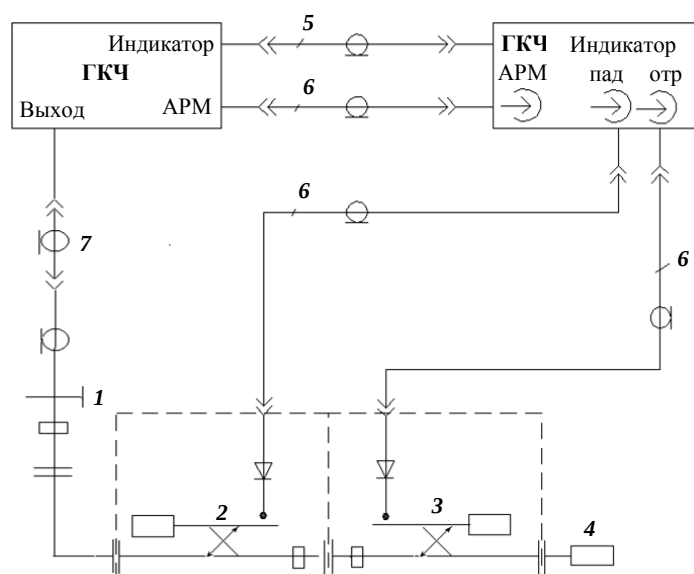


Рис. 2. Функциональная схема стенда с использованием панорамного измерителя КСВН Р2-61 для измерения коэффициента отражения образца радиопоглощающего материала:

1 – переход коаксиально-волноводный; 2 – детектор направленной падающей волны; 3 – детектор направленной отраженной волны; 4 – рупорная антенна; 5 – кабель многожильный; 6 – кабель коаксиальный НЧ; 7 – кабель СВЧ

При измерениях с использованием панорамного измерителя КСВН Р2-61 проводят сравнение коэффициентов отражения рупорной антенны от металлического экрана и от образца радиопоглощающего материала, располагающихся непосредственно на раскрыве рупорной антенны. По сути, такие измерения также можно считать прямыми измерениями, что и является основанием для проведения прямых измерений и с помощью анализаторов цепей.

Результаты и обсуждение

Проведены измерения коэффициента отражения пяти образцов типового радиопоглощающего материала толщиной 1,5 мм на основе каучука, наполненного порошком карбонильного радиотехнического железа марки Р-10 (ГОСТ 13610–79).

Полученные усредненные по пяти образцам результаты измерений приведены в таблице.

Коэффициент отражения типового образца радиопоглощающего материала

Прибор	Коэффициент отражения, дБ, при частоте, ГГц				
	8	9	10	11	12
Измеритель КСВН Р2-61	-10	-15	-21	-16	-11
Анализатор цепей N5230A/C-420					
прямые измерения	-5	-2	-5	-3	-10
измерения по МИ1.2.047–2012	-9,5	-16	-20	-15	-10

Из полученных результатов видно, что измерения коэффициента отражения с использованием панорамного измерителя КСВН Р2-61 в соответствии с РТМ1.2.171–2002 и с использованием анализатора цепей в соответствии с МИ1.2.047–2012 практически совпадают между собой и с типовыми характеристиками исследованного образца радиопоглощающего материала и находятся в пределах допустимой ошибки.

Заключения

Таким образом, прямые измерения на анализаторе цепей не соответствуют реальным характеристикам материала, что свидетельствует о недопустимости проведения оценки коэффициента отражения радиопоглощающих материалов путем прямых измерений с использованием анализаторов цепей, несмотря на значительно больший динамический диапазон современных анализаторов цепей по сравнению с панорамными измерителями КСВН.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // *Металлы Евразии*. 2010. №2. С. 6–11.
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. Беляев А.А., Кондрашов С.В., Лепешкин В.В., Романов А.М. Радиопоглощающие материалы // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 348–352.
4. Беляев А.А., Беспалова Е.Е., Романов А.М. Пожаробезопасные радиопоглощающие материалы для безэховых камер // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1 (26). С. 53–55.
5. Агафонова А.С., Беляев А.А., Кондрашов Э.К., Романов А.М. Особенности формирования монолитных конструкционных радиопоглощающих материалов на основе композитов, наполненных резистивным волокном // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №3 (28). С. 56–59.
6. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2020. №6–7 (89). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-29-37.
7. Брандт Л.А. Исследования диэлектриков на сверхвысоких частотах. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963. С. 191–201.
8. Широков В.В., Романов А.М. Исследование диэлектрических характеристик стеклосотопласта волноводным методом // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4 (29). С. 62–68.
9. Беляев А.А., Широков В.В., Романов А.М. Исследование диэлектрических характеристик монолитных стеклопластиков радиотехнического назначения // *Композитный мир*. 2014. №3 (54). С. 32–35.
10. Беспалова Е.Е., Беляев А.А., Романов А.М., Широков В.В. Исследование диэлектрических характеристик слоев многослойного радиопоглощающего материала для безэховых камер на основе вспененного асбеста, наполненного науглероженным волокном // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2014. №8. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-12-12.
11. Лушина М.В., Паршин С.Г., Ржевский А.А. Современные экранирующие и радиопоглощающие материалы // *Системы управления и обработка информации*. 2011. №22. С. 208–223.
12. Суслев В.И., Доценко О.А., Кузнецов В.Л., Мазов И.Н., Кочеткова О.А. Электромагнитные характеристики композиционных радиоматериалов на основе наноразмерных наноструктурных наполнителей // *Доклады ТУСУРа*. 2011. №2 (24). Ч. 2. С. 59–63.
13. Бибииков С.Б., Титов А.Н., Черепанов А.К. Синтез материала с заданным коэффициентом отражения в широком диапазоне частот и углов падения // *Сб. докл. XV Междунар. науч.-техн. конф. «Радиолокация. Навигация. Связь»*. Воронеж, 2009. С. 1578–1584.
14. Мищенко С.В., Малков Н.А. Проектирование радиоволновых (СВЧ) приборов неразрушающего контроля материалов: учеб. пособие. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2003. 128 с.
15. Доценко О.А., Суслев В.И., Кузнецов В.Л. и др. Микроволновые характеристики композиционных радиоматериалов на основе полимера и углеродных структур // *Доклады ТУСУРа*. 2011. №2 (24). Ч. 2. С. 36–40.
16. Банный В.А., Царенко И.В. Радиопоглощающие материалы на основе наполненного полиэтилена // *Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого*. 2009. №4. С. 3–8.

17. Гарин Б.М., Дьяконова О.А., Казанцев Ю.Н. Физические свойства резистивных нитей и структур на их основе в СВЧ диапазоне // Журнал технической физики. 1999. Т. 69. Вып. 1. С. 104–108.
18. Фальковский О.И. Техническая электродинамика. СПб.: Лань, 2009. 244 с.
19. Колосов Ю.А., Левков Ф.Е. Точностные характеристики волноводного метода определения электрических параметров диэлектриков // Вопросы радиоэлектроники. Сер.: Общие вопросы радиоэлектроники. 1985. №12. С. 18–33.
20. Никольский В.В., Никольская Т.И. Электродинамика и распространение радиоволн. М.: Либроком, 2012. С. 44–164.
21. Романов А.М., Беляев А.А., Беспалова Е.Е. Недостатки волноводных методов измерения характеристик радиопоглощающих материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №3. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-11-11.
22. Беляев А.А., Беспалова Е.Е., Паярель С.М. Особенности измерения диэлектрических характеристик с помощью щелевого резонатора // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №9 (57). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-8-8.
23. Девин К.Л., Агафонова А.С., Соколов И.И. Перспективы применения радиопоглощающих материалов для обеспечения электромагнитной совместимости бортового радиоэлектронного оборудования // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. №8 (90). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-94-100.

РЕШЕНИЕ

**IV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ»**

11 декабря 2020 г.
ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, г. Москва

В работе IV Всероссийской научно-технической конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия», организованной ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ в онлайн-формате, приняли участие организации, занимающиеся разработкой конструкционных и функциональных композиционных материалов и защитных покрытий на основе высокотемпературной керамики и стеклокерамики, в том числе специалисты российских промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов и высших образовательных учреждений.

После обмена мнениями участники конференции приняли решение:

1. Отметить необходимость решения задач по разработке современных высокотемпературных керамических композиционных материалов и защитных покрытий с повышенным уровнем свойств, а также технологий изготовления элементов конструкций теплонагруженных деталей, которые сформулированы в «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных во ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ.

2. Отметить необходимость дальнейшего взаимодействия с институтами РАН, национальными исследовательскими университетами и ведущими вузами, промышленными предприятиями и другими организациями в рамках совместных проектов по федеральным целевым программам, государственным контрактам, а также в рамках грантов Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда и Фонда перспективных исследований по направлениям:

- синтез и производство высокочистых тугоплавких мелкодисперсных порошков;
- разработка технологий получения высокотемпературных керамических и стеклокерамических материалов, в том числе на основе тугоплавких соединений Hf, Ta, Zr и др., с высоким уровнем теплофизических и физико-механических свойств, а также антиокислительных, термобарьерных, интерфазных, защитных технологических и жаростойких покрытий;
- разработка технологии получения бескерновых непрерывных SiC-волокон с комплексом высоких физико-механических свойств и организация их промышленного производства;
- развитие методов исследований и разработка методик испытаний керамических материалов при высоких температурах, в том числе в условиях воздействия окислительной среды и продуктов сгорания топлива;
- разработка отечественного оборудования для высокоточной механической обработки керамических композиционных материалов и методов их неразрушающего контроля.

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

3. Одним из основных факторов, сдерживающих широкое внедрение и применение в изделиях различных отраслей промышленности высокотемпературных керамических композиционных материалов и защитных покрытий, является отсутствие отечественных производств особо чистых тугоплавких соединений, а также волокон для создания керамических и стеклокерамических материалов. Это влечет за собой значительные сложности при постановке соответствующих материалов на производство и, как следствие, затрудняет обеспечение поставок для конечных изделий.

Поручить Организационному комитету конференции подготовить соответствующее обращение в адрес Минпромторга России и ГК «Росатом» с целью определения базовой организации для формирования данного направления.

4. Выразить признательность руководству ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ за высокий уровень организации и проведения конференции. Считать целесообразным регулярное проведение семинаров и конференций по актуальной проблеме получения высокотемпературных керамических композиционных материалов и защитных покрытий на базе промышленных предприятий и отраслевых институтов.

Настоящее решение обсуждено и согласовано с участниками конференции.