

УДК 621.762

*Р.В. Батиенков¹, И.Ю. Ефимочкин¹, С.Г. Колышев¹, А.А. Худнев¹***ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Mo–Ti–Zr–C, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-3-12

Исследованы особенности структурообразования в процессе термической обработки порошковых материалов системы Mo–Ti–Zr–C, полученных методом электроискрового плазменного спекания. Отработан режим спекания материала для получения плотности, близкой к теоретической. Определены физико-механические характеристики материала: плотность, предел прочности и пластичность. Для повышения показателей механических свойств материала и получения дисперсной структуры проведена термическая обработка, а также исследована его микроструктура с помощью оптической и электронной микроскопии, а затем проведены механические испытания полученного материала.

Ключевые слова: молибден, дисперсноупрочненный композит, порошковая металлургия, искровое плазменное спекание, термическая обработка.

*R.V. Batiенkov¹, I. Yu. Efimochkin¹, S.G. Kolyshev¹, A.A. Khudnev¹***THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AN ALLOY OF THE Mo–Ti–Zr–C SYSTEM OBTAINED BY ELECTRIC PULSE PLASMA SINTERING**

The characteristics of structural changes during heat treatment of Mo–Ti–Zr–C powder alloy obtained by spark plasma sintering were studied. The sintering conditions to obtain nearly theoretical density were worked out. The mechanical and physical characteristics like density, bending strength and plasticity were defined. In order to improve mechanical properties of the material and to obtain dispersion-strengthened structure the heat treatment was carried out. After this the material's structure was investigated using optical and scanning electron microscopy and mechanical tests were carried out.

Keywords: molybdenum, dispersion-reinforced composite, powder metallurgy, spark plasma sintering, heat treatment.

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 связи с непрерывным развитием техники, эксплуатирующейся при повышенных температурах, возрастает внимание к тугоплавким металлам и сплавам [1–3]. Сплавы на основе молибдена интересны для исследователей тем, что обладают целым комплексом уникальных свойств, таких как высокие жаропрочность, модуль упругости, удельная прочность, температура плавления и др. [4]. Дополнительного увеличения физико-механических свойств этих сплавов добиваются либо за счет получения структуры твердого раствора, либо за счет создания композиционных материалов, упрочненных, как правило, дисперсными частицами (оксиды, бориды, карбиды) или волокнами [5, 6].

Получение материалов на основе молибдена методами порошковой металлургии представляет особый интерес, так как молибден относится к тугоплавким материалам и использование литейной технологии не всегда выгодно экономически, особенно при массовом производстве изделий. Применение методов порошковой металлургии предпочтительнее ввиду формирования более гомогенной структуры и лучшего распределения фаз [7].

В данной статье исследован процесс получения дисперсноупрочненного сплава на основе молибдена из порошковой композиции. Следует отметить, что в промышленных масштабах выпуск таких сплавов на территории РФ весьма ограничен, а зарубежные корпорации, такие как Plansee, H.C. Starck и др., представлены на рынке более широкой номенклатурой продукции из порошковых дисперсноупрочненных сплавов на основе молибдена [8]. Из них изготавливают элементы тепловых двигателей, теплообменников, атомных реакторов, металлообрабатывающие инструменты, рентгеновские мишени, радиационную защиту, матрицы для экструзии, борштанги и другие изделия, работающие в тяжелых условиях при повышенных температурах [7, 9].

Материалы и методы

Для изготовления образцов в качестве основы выбраны порошки молибдена (ТУ48-16-69–80), циркония, титана и углерода. Титан и цирконий являются элементами, в наибольшей степени повышающими температуру рекристаллизации молибдена и, следовательно, максимальную температуру его эксплуатации [10]. Небольшие добавки данных элементов также упрочняют материал за счет образования как твердого раствора, так и тугоплавких частиц (например, ZrO_2 , ZrC) [5]. Цель данной работы – получение молибденового сплава, упрочненного дисперсными тугоплавкими соединениями: карбидами, оксидами титана и циркония. Известно, что эти частицы препятствуют протеканию рекристаллизации и могут увеличить температуру рекристаллизации на $\sim 500^\circ C$ по сравнению с чистым молибденом [10].

Для приготовления шихтовых материалов применено механическое легирование порошков путем их размолла в планетарной мельнице в среде аргона в течение 10 ч, что должно не только привести к гомогенизации порошковой смеси, но и способствовать некоторому растворению элементов, а также образованию карбидов титана и циркония. Далее готовую смесь компактировали на установке искрового плазменного спекания в вакууме по следующему режиму: нагрев до температуры $>1400^\circ C$ со скоростью $50\text{--}100^\circ C/\text{мин}$ с последующей выдержкой при данной температуре. Этот метод позволяет значительно сократить продолжительность получения сплава и подвергать прессованию труднодеформируемые материалы [11] (молибден, в частности, относят к таковым). При помощи искрового плазменного спекания можно добиться практически беспористой структуры при относительно низких температурах и продолжительности выдержки. Как следствие, в прессованных образцах, полученных данным методом, удастся сохранить относительно малую величину зерна, что должно благоприятно сказываться на механических свойствах изделия.

На следующем этапе исследований прессованные образцы, полученные искровым плазменным спеканием, подвергли отжигу при температуре $>1800^\circ C$ в течение 1 ч в вакууме. Для ускоренного охлаждения после выдержки при заданной температуре в камеру подавали аргон. В результате скорость охлаждения до $1000^\circ C$ составила $>100^\circ C/\text{мин}$, а в начальный момент времени превышала $800^\circ C/\text{мин}$, что позволяет такую термическую обработку назвать закалкой [5]. Цель термообработки – получение структуры пересыщенного твердого раствора. Это возможно благодаря тому, что максимальная растворимость всех легирующих элементов в молибдене при

температуре выдержки намного больше их фактического содержания в сплаве. При этом растворимость элементов при комнатной температуре пренебрежимо мала. Данный факт иллюстрируют изотермические разрезы четверной диаграммы Mo–Ti–Zr–C при постоянном содержании 0,06% (по массе) C (рис. 1) [5]. Видно, что с увеличением температуры расширяется область существования α -фазы, т. е. твердого раствора, и уже при нагреве до 1800 °C сплав, содержащий 0,5% (по массе) Ti и 0,1% (по массе) Zr, попадает в данную область. Однако при температуре 1200 °C в таком сплаве отсутствует область существования α -фазы, поскольку из твердого раствора выделяется вторая фаза – твердый раствор карбидов титана и циркония.

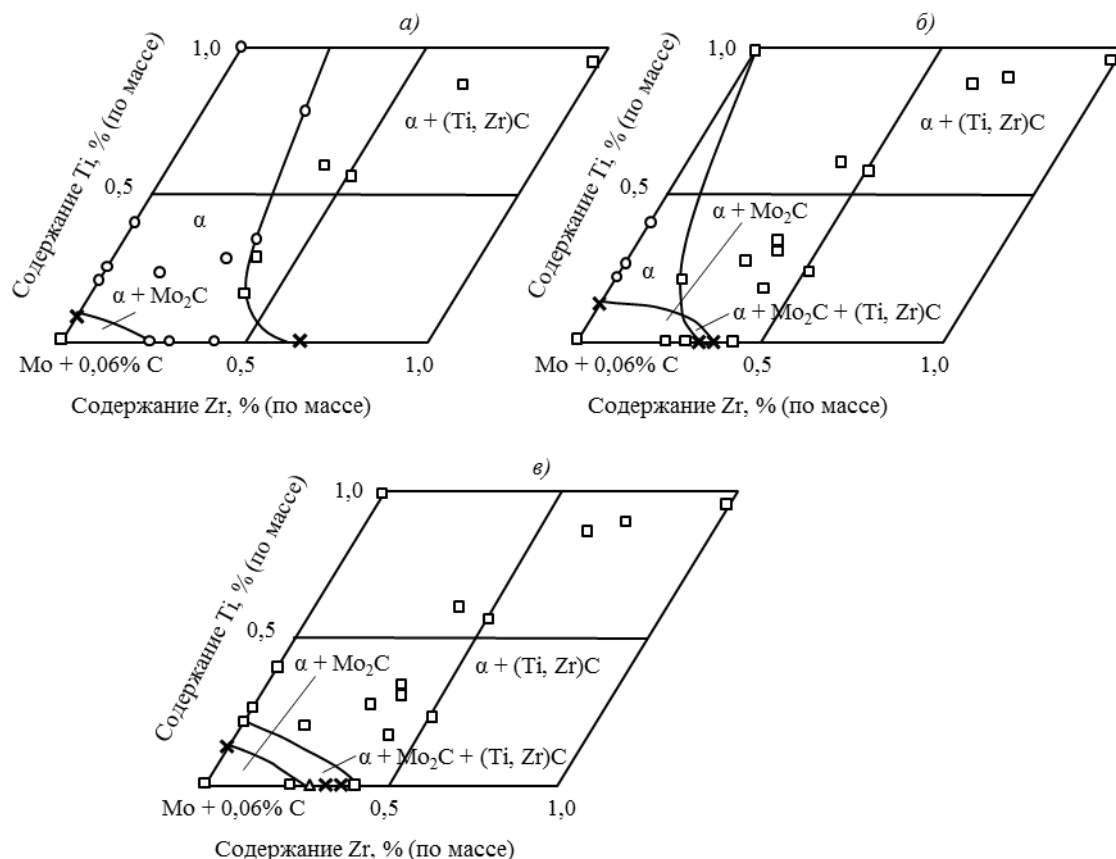


Рис. 1. Изотермы первичного разреза с 0,06% (по массе) C тетраэдра Mo–Ti–Zr–C при температурах 1800 (а), 1500 (б) и 1200 °C (в) [5]

После этого образцы нагревали в вакууме до 1450 °C и выдерживали при данной температуре в течение 2 ч с последующим охлаждением вместе с печью. Такую термическую обработку, согласно работе [5], следует считать старением, в процессе которого из пересыщенного твердого раствора выделяются частицы упрочняющих фаз – например, TiC и ZrC.

Плотность прессованных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 20018–74. Прочность при изгибе определяли по ГОСТ Р 57749–2017 на образцах длиной 40 мм, вырезанных из прессованных образцов. Испытания на ударную вязкость проводили в соответствии с ГОСТ 9454–78. Структуру исследовали на универсальном оптическом микроскопе Olympus BX51 с использованием камеры Olympus DP73 и растрового электронного микроскопа Hitachi SU8010 с приставкой энергодисперсионного спектрометра. Шлифы для микроструктурного

анализа травили реактивом Мураками. Измерение микротвердости проводили по ГОСТ 9450–76, а электрического сопротивления – при помощи микроомметра MMR-630, обладающего разрешением до 0,1 мкОм. Образцы, представляющие собой бруски длиной 60 мм, вырезали из прессованных образцов и затем доводили до размера сечения 3×3 мм при помощи шлифования на плоскошлифовальном станке КШМ-1.

Результаты и обсуждение

Значение плотности прессованных образцов после компактирования методом искрового плазменного спекания оказалось равным 9,77 г/см³, что соответствует 96,11% от теоретической плотности сплава. Следует отметить, что данное значение является весьма высоким с учетом относительно малых значений температуры спекания и продолжительности выдержки.

В результате измерения прочностных характеристик установлено, что спеченные образцы обладают прочностью при изгибе $\sigma_{в.изг}=400$ МПа и ударной вязкостью без надреза $KC=8,84$ кДж/м². Таким образом, пластические и вязкие характеристики находятся на относительно низком уровне. Сравнение полученных значений свойств с аналогичными значениями свойств зарубежных дисперсноупрочненных молибденовых сплавов схожего химического состава, представленными в стандарте ASTM B386-03 [12], показало, что полученный материал уступает зарубежному аналогу. Следует сделать важное замечание, что в стандарте [12] даны значения свойств для деформированного материала, поэтому такие высокие показатели свойств обусловлены высокой степенью деформации. Вероятно, деформационная обработка материала системы Mo–Ti–Zr–C после электроимпульсного плазменного спекания позволит повысить показатели механических свойств. Для идентификации причины низкого уровня прочностных свойств проведено исследование структуры образцов.

Характерная микроструктура материалов представлена на рис. 2. Видно, что структура сплава состоит из двух фаз: основной (светлой) и фазы темных включений. Отличие в цвете зерен основной светлой фазы связано, вероятно, с различной кристаллической ориентировкой зерен, что при подготовке шлифов приводит к их различному внешнему виду. Следует также отметить, что в структуре присутствуют две характерные области: одна состоит из более мелких зерен со средним размером зерна основной фазы $d=3,56$ мкм, в то время как другая – из значительно более крупных зерен основной фазы ($d=8,86$ мкм) и скоплений темной фазы. Вероятно, дисперсные включения темной фазы первой из вышеуказанных зон эффективно препятствовали протеканию рекристаллизации сплава во время спекания, в отличие от крупных темных включений во второй зоне.

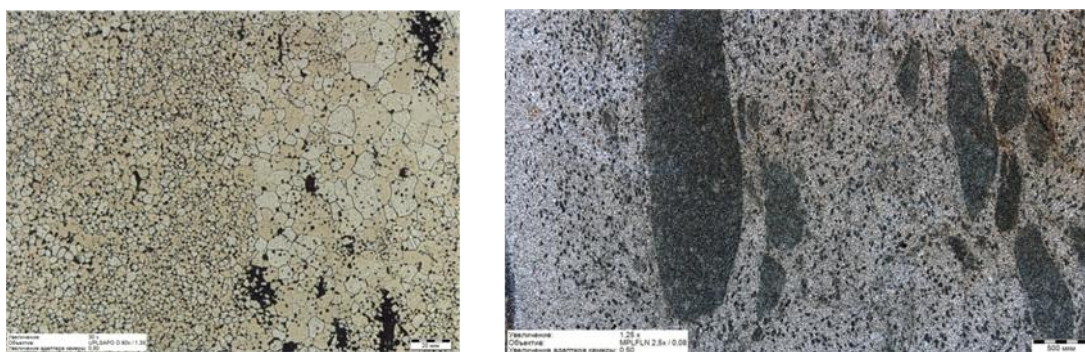


Рис. 2. Характерная микроструктура материала системы Mo–Ti–Zr–C после искрового плазменного спекания при различных увеличениях

Элементный анализ сплава, проведенный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в режиме картирования при помощи растрового электронного микроскопа и соответствующей приставки (рис. 3), показал, что в структуре сплава присутствует значительное количество кислорода, большая часть которого равномерно распределена по объему, но скопления кислорода также имеются и в местах включений титана и циркония, что свидетельствует об образовании оксидов данных элементов (темная фаза на рис. 2). Поскольку смешивание порошков происходило в среде аргона, а спекание – в вакууме, то, вероятнее всего, кислород попал в шихту вместе с исходными порошками. Углерод же вместо ожидаемого связывания с частицами титана и циркония и образования соответствующих карбидов оказался равномерно распределен по объему сплава.

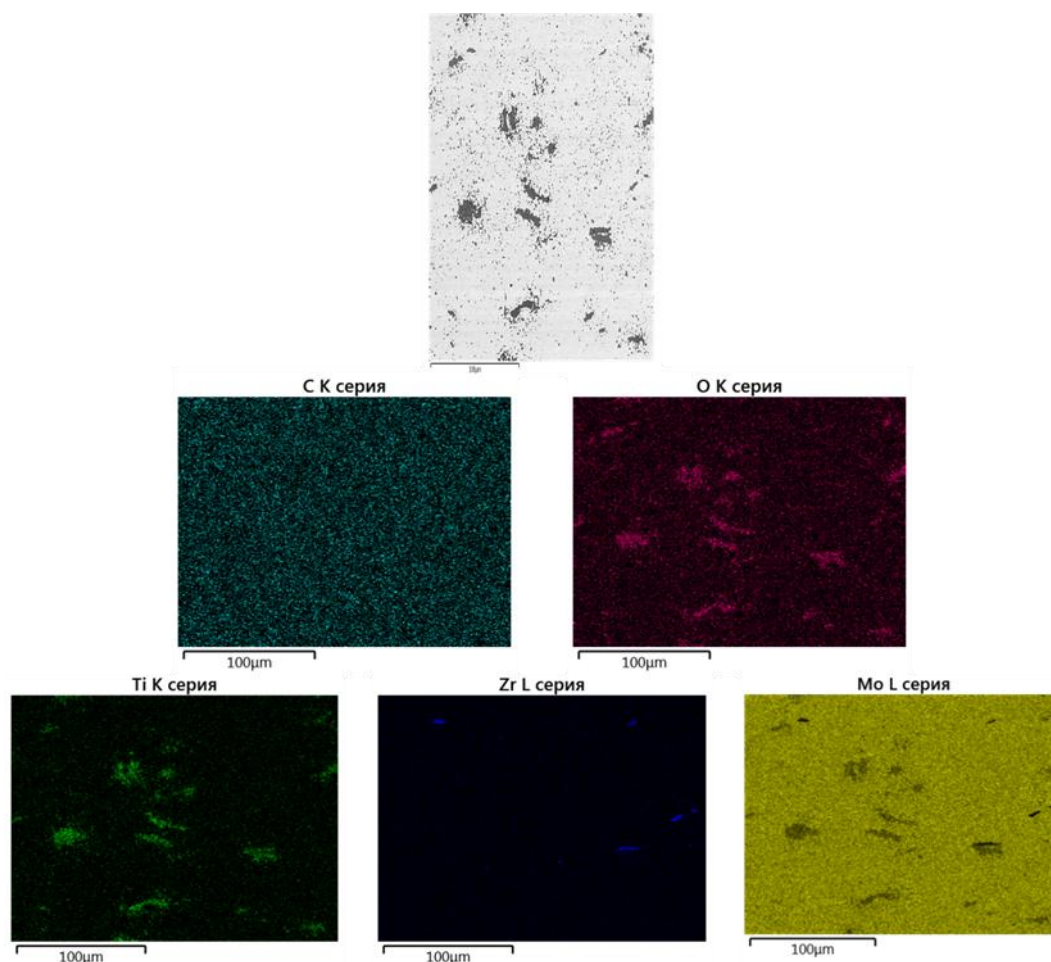


Рис. 3. Результаты элементного анализа спеченного образца, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Можно сделать предположение, что, несмотря на относительно низкую пористость материала ($\sim 3,89\%$), режимы его получения не являются оптимальными. В связи с этим представляют интерес исследования, направленные на оптимизацию данных режимов как на стадии приготовления порошковой смеси и ее механической активации, так и в процессе электроискрового плазменного спекания.

В результате измерения микротвердости образцов установлено, что ее среднее значение составляет $HV_{0,1}=233,5$. Среднее значение удельного электрического сопротивления образцов оказалось равным $7,30 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что больше, чем у чистого

молибдена ($5,4 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Увеличенное значение удельного электрического сопротивления связано с наличием в структуре сплава различных дефектов кристаллического строения – в первую очередь пор, дислокаций, границ зерен, а также включений второй относительно дисперсной фазы (оксидов титана и циркония) [13].

Как отмечено ранее, наличие температурной зависимости растворимости элементов в молибдене, в том числе и в сплавах системы Mo–Ti–Zr–C, открывает возможность создания сплавов, упрочненных при помощи закалки и старения. Поскольку проведение механического легирования не привело к получению дисперсноупрочненной карбидами структуры материала непосредственно после спекания, то далее осуществлена его соответствующая термическая обработка – закалка с последующим старением.

Нагрев материала до температуры >1800 °С, по результатам исследований авторов работы [5], обеспечивает полное растворение всех легирующих элементов в молибденовой матрице, а скорость охлаждения непосредственно после отключения нагревателя печи составляет ~ 800 °С/мин и является достаточной для получения структуры пересыщенного твердого раствора при комнатной температуре.

На рис. 4 представлена микроструктура сплава после проведения закалки. Видно, что в структуре сплава, как и до проведения термической обработки, присутствует основная (светлая) фаза с включениями по границам зерен второй темной фазы, однако в гораздо меньшем количестве. Вместе с тем в сплаве появились частицы еще одной белой фазы, расположенные также преимущественно по границам зерен основной фазы.



Рис. 4. Характерная микроструктура материала после закалки

Исходя из результатов элементного анализа сплава, проведенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 5), можно предположить, что основная фаза на рис. 4 является молибденом, белая (округлой формы) – оксидом титана, темная – карбидом молибдена. При этом полученная этим же методом карта распределения элементов (рис. 6) свидетельствует о равномерном распределении циркония и титана по объему материалу.

Анализ структуры образца позволил сделать вывод о том, что в результате проведения закалки произошло растворение титана, циркония и углерода в молибденовой матрице, но при этом в структуре остались оксиды титана, а также выделилось незначительное количество карбидов молибдена, что, скорее всего, связано с недостаточной скоростью охлаждения при закалке. Средний размер зерен молибдена увеличился до $d=28,39$ мкм, при этом исчезло ярко выраженное разделение на зоны с крупным и мелким размерами зерен.

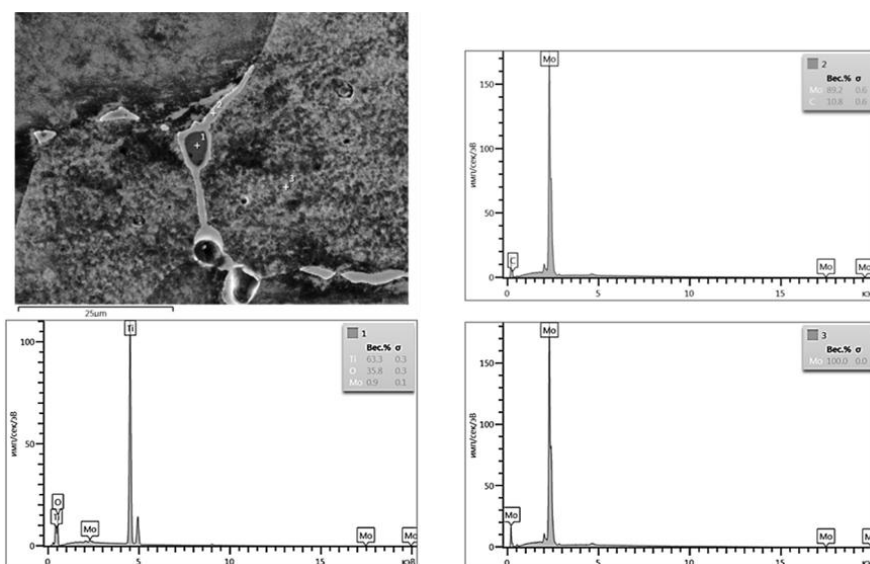


Рис. 5. Результаты элементного анализа образца после закалки, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

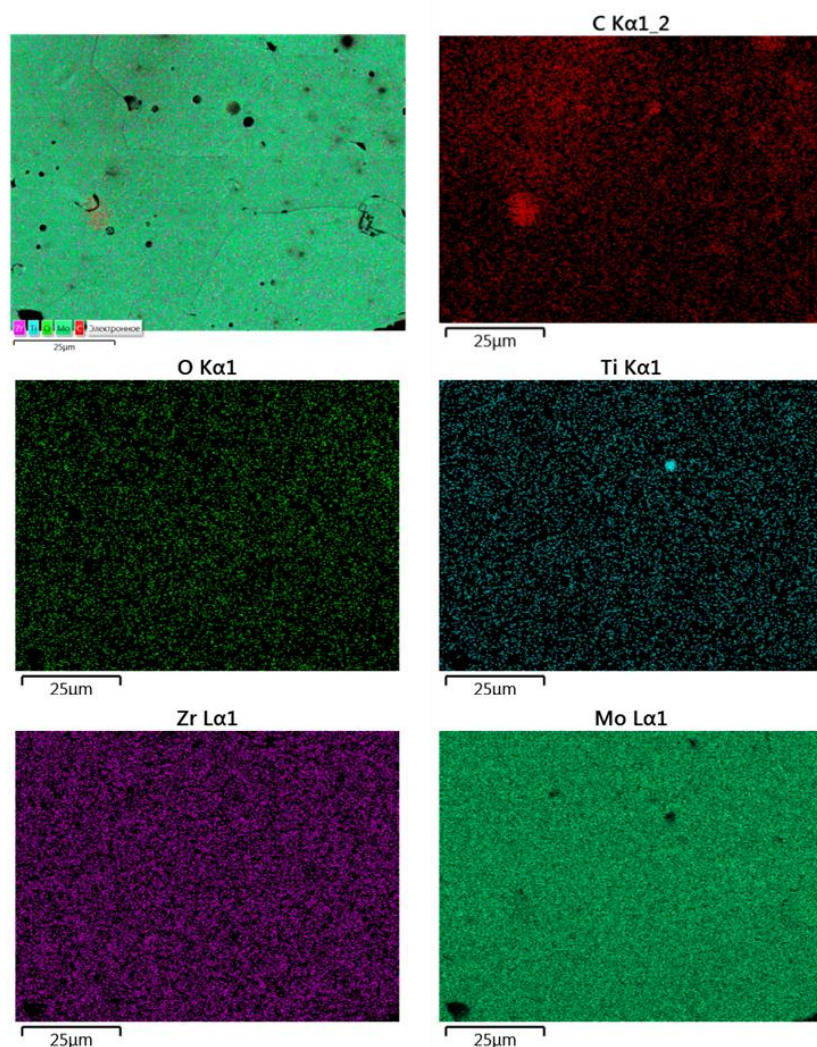


Рис. 6. Карта распределения элементов, полученная методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Среднее значение микротвердости после проведения заковки составило $HV_{0,1}=207,9$. Уменьшение среднего значения микротвердости по сравнению с соответствующим значением у образца, полученного после спекания, свидетельствует о растворении легирующих элементов при проведении заковки, поскольку образование пересыщенного твердого раствора незначительно влияет на показатели твердости [14], но при этом растворение в молибденовой матрице образовавшихся после спекания частиц должно привести к уменьшению твердости, что и произошло.

Среднее значение удельного электрического сопротивления образцов после проведения заковки незначительно увеличилось до $7,46 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, что также свидетельствует об образовании твердого раствора [15]. Вместе с тем в ходе высокотемпературной выдержки, вероятно, произошли процессы, приводящие к снижению удельного электрического сопротивления (например, рост зерен молибдена, уменьшение количества точечных и линейных дефектов), что привело лишь к незначительному суммарному росту сопротивления после проведения заковки. Следует также отметить, что после заковки возросли прочностные характеристики материала, прочность на изгиб увеличилась до значения $\sigma_{в.изг}=590$ МПа.

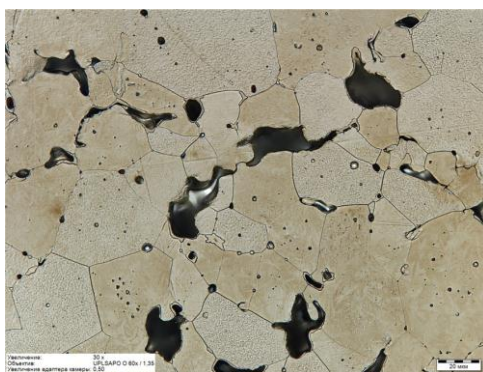


Рис. 7. Характерная микроструктура материала после старения

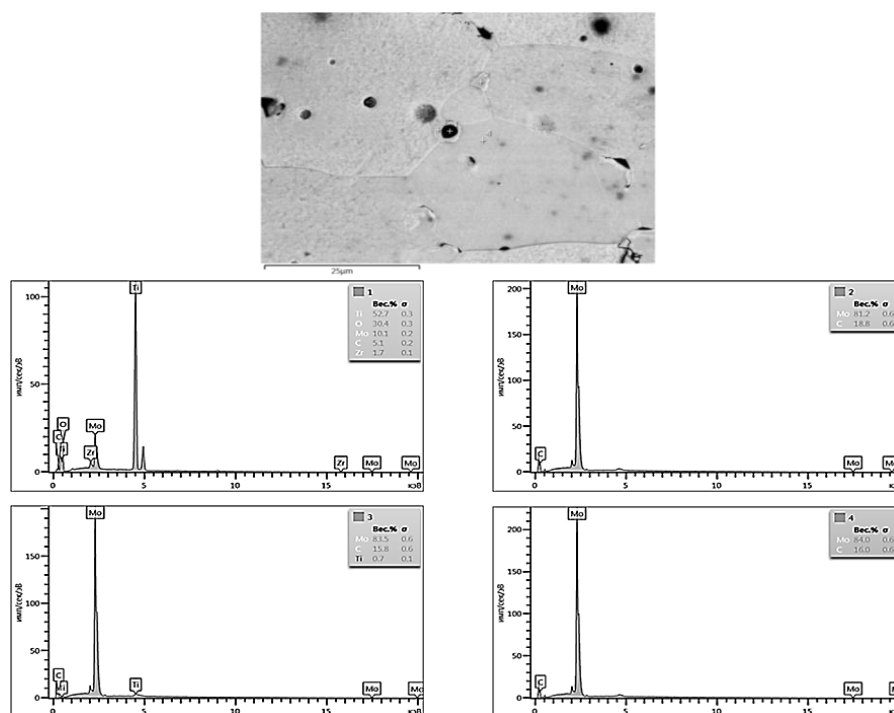


Рис. 8. Результаты элементного анализа образца после старения, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Как отмечалось ранее, последующий нагрев материала до 1450 °С в среде вакуума и выдержку при данной температуре считают старением. Характерная микроструктура образцов после такой термической обработки представлена на рис. 7, а результаты элементного анализа – на рис. 8. Исходя из полученных данных, к основным изменениям, произошедшим в структуре, можно отнести незначительный рост зерен молибдена до среднего значения $d=32,02$ мкм и небольшое увеличение количества включений карбида молибдена. Вместе с тем в структуре также выделилось небольшое количество соединений, состоящих из титана, кислорода, молибдена, углерода и циркония (точка 1 на рис. 8). Вероятнее всего, данная фаза является сложным карбидом нестехиометрического состава, выделение которого отмечено в работе [16]. Кроме того, среднее значение микротвердости несколько увеличилось после термической обработки до значения $HV_{0,1}=209,1$, что также можно связать с выделением небольшого количества упрочняющей фазы.

Заключения

В ходе работы установлено, что для получения дисперсноупрочненного порошкового сплава системы Mo–Ti–Zr–C можно использовать метод искрового плазменного спекания.

В структуре материалов после искрового плазменного спекания включений карбидов практически не наблюдают. Однако произошло образование оксидов титана и циркония, которые также могут являться упрочняющей фазой. Для протекания процессов карбидообразования при электроискровом плазменном спекании следует провести коррекцию режимов получения порошковой смеси и самого спекания.

Наиболее перспективным способом получения в структуре карбидов является применение механического легирования. Данный процесс реализуют при надлежащем подборе режимов смешивания исходных порошков в планетарной мельнице или атриторе. В этом случае возможно использование в полной мере всех преимуществ метода искрового плазменного спекания, в результате чего за весьма короткий срок можно получить прессованный образец с плотностью, близкой к теоретической, мелким размером зерна, но при этом имеющий необходимую структуру, содержащую карбиды.

В данной работе смешивание в течение 10 ч и последующее компактирование не привели к образованию нужных фаз в сплаве. В дальнейших исследованиях планируется подбор оптимального соотношения массы мелющих шаров к массе порошка, скорости, продолжительности, среды и других параметров смешивания.

Получение в структуре сплава карбидов возможно также и при проведении соответствующей термической обработки – закалки и старения. Однако в рамках данного исследования термическая обработка привела к выделению карбидов молибдена и сложных карбидов нестехиометрического состава, а для выделения в структуре именно карбидов титана и циркония необходимо оптимизировать режимы термической обработки – в особенности скорость охлаждения при закалке, а также температуру и продолжительность выдержки при старении.

Удельное электрическое сопротивление сплава после спекания оказалось равным $7,3 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Весьма значительное увеличение этого показателя по сравнению с удельным электрическим значением чистого молибдена ($5,4 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) свидетельствует о присутствии в материале различных препятствий для свободного пробега электронов. К ним можно отнести в первую очередь наличие большого количества структурных дефектов (пор, дислокаций и вакансий), а также значительного количества примесей (кислорода, углерода).

Особое внимание следует обратить на содержание кислорода, поскольку данный элемент оказывает существенное влияние на все процессы, протекающие в сплаве при спекании и термической обработке, препятствуя получению упрочненной карбидами дисперсной структуры. Вместе с тем удалось достичь упрочнения сплава – главным образом за счет образования оксидов титана и циркония, а также карбидов молибдена и сложных карбидов нестехиометрического состава.

Библиографический список

1. 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.
2. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // *Тенденции и ориентиры инновационного развития России*. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Оспенникова О.Г., Подъячев В.Н., Столянков Ю.В. Тугоплавкие сплавы для новой техники // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2016. №10 (46). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
5. Моргунова Н.Н., Клыпин Б.А., Бояршинов В.А. и др. Сплавы молибдена. М.: Металлургия, 1975. 392 с.
6. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
7. Majumdar S., Sharma I.G. Development of Mo base TZM (Mo–0.5Ti–0.1Zr–0.02C) alloy and its shapes // *BARC Newsletter*. 2010. Vol. 312. P. 21–27.
8. Батиенков Р.В., Большакова А.Н., Ефимочкин И.Ю. Проблема низкотемпературной пластичности молибдена и сплавов на его основе (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №3 (63). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.04.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-12-17.
9. Majumdar S., Kapoor R., Raveendra S. et al. A study of hot deformation behavior and microstructural characterization of Mo–TZM alloy // *Journal of Nuclear Materials*. 2009. Vol. 385 (3). P. 545–551.
10. Yavas B., Sahin F., Yucel O., Goller G. Preparation of Pre-Alloyed TZM Alloy with Addition of B4C by Using Spark Plasma Sintering // *6th International Conference on Materials Science and Technologies*. 2016. P. 75–76.
11. Торресильяс Сан Миллан Р., Пинарготе Солис Н.В., Окунькова А.А., Перетягин П.Ю. Основы процесса искрового плазменного спекания нанопорошков. М.: Техносфера, 2014. 96 с.
12. ASTM B386-03. Standard Specification for Molybdenum and Molybdenum Alloy Plate, Sheet, Strip, and Foil. West Conshohocken: ASTM International, 2003. P. 1–5.
13. Батиенков Р.В., Ефимочкин И.Ю., Худнев А.А. Исследование удельного электрического сопротивления порошковых Mo–W сплавов, полученных методом искрового плазменного спекания // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №7 (79). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-50-58.
14. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Материаловедение: учебник для вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
15. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 318 с.
16. Danisman C.B., Yavas B., Yucel O. et al. Processing and characterization of spark plasma sintered TZM alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 685. P. 860–868.

УДК 678.072

А.И. Ткачук¹, Е.А. Афанасьева¹**РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ АНТИПИРЕНЫ
ДЛЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ. Часть 2**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-13-21

Во второй части статьи рассмотрены как новые, так и уже получившие распространение реакционноспособные добавки (антипирены) для эпоксидных смол, повышающие их стойкость к горению без значительного снижения теплостойкости и механических свойств, а именно функционализированные фосфазены – органические соединения с большим содержанием атомов азота или кремния, а также термостабильные жесткие ароматические соединения с повышенной стойкостью к горению. Показаны влияние этих добавок на горючесть и механизм их действия.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, модификация, антипирены, стойкость к горению, функциональные группы.

А.И. Tkachuk¹, Е.А. Afanaseva¹**REACTIVE TYPE FLAME RETARDANTS
FOR EPOXY RESINS. Part 2**

The second part paper considers such new and already used in industrial applications reactive type flame retardants for epoxy resins, which can reduce their combustibility without significantly reducing their heat resistance and mechanical properties, as different functionalized phosphazenes, organic compounds based on nitrogen or silicone atoms and rigid aromatic compounds with excellent thermal stability and high resistance to burning. The effects of these additives and their mechanism of action are shown.

Keywords: epoxy resins, modification, flame retardants, resistance to burning, functional groups.

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 первой части статьи [1] показано, что у большинства полимеров в целом [2–5] и эпоксидных смол в частности, несмотря на их уникальные свойства [6, 7], присутствует один существенный недостаток – они обладают повышенной горючестью. Ввиду данного обстоятельства их использование во многих областях техники зачастую невозможно. Так, большая часть полимеров хорошо поддерживает горение даже при пониженном содержании кислорода, а также выделяет значительные количества тепла и вредных веществ при горении, которые представляют угрозу для жизни и здоровья людей. При этом в областях, где отсутствует непосредственное взаимодействие человека с изделиями из полимерных материалов, повышенная горючесть зачастую приводит к значительным материальным потерям. Для решения этих проблем активно разрабатываются специальные добавки – антипирены, повышающие стойкость к горению полимеров, а также снижающие выделение дыма и токсичных выбросов. Кроме того, привлекают внимание реакционноспособные добавки, так как, в отличие от широко

распространенных гетерогенных добавок аддитивного типа, они химически встраиваются в структуру полимера и незначительно влияют на физико-механические свойства исходной полимерной матрицы [8, 9].

Большой интерес также вызывают галогенированные и фосфорорганические соединения, так как они довольно просты в получении и являются эффективными пламегасителями, действующими по разным механизмам. Так, галогенорганические соединения снижают активность радикалов, образующихся в пламени, а фосфорсодержащие антипирены в основном способствуют образованию негорючей прослойки между целым материалом и пламенем – кокса, который предотвращает выделение легколетучих веществ для подпитки пламени, а также изолирует материал от тепла, поступающего от пламени. В данной части статьи будут рассмотрены реакционноспособные антипирены на основе кремния, азота и соединений, сочетающих в своей структуре атомы фосфора и азота, а также использование изначально трудногорючих эпоксидных смол.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10].

Реакционноспособные антипирены на основе соединений с атомами P, N, Si и термостабильных негибких органических структур

В первой части статьи показано, что большой интерес среди реакционноспособных антипиренов для эпоксидных смол вызывают фосфорорганические соединения, такие как эфиры фосфорной и фосфористых кислот, а также различные производные 9, 10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксида (DOPO). Альтернативными фосфорсодержащими соединениями, подходящими в качестве реакционноспособных антипиренов для эпоксидных смол, являются различные линейные и циклические органофосфазены (рис. 1), содержащие в органических радикалах подходящие функциональные группы, чаще всего эпоксидные и аминные. Некоторые фосфазены уже получили распространение для материалов, применяемых в авиастроении, – в настоящее время продолжают создаваться различные добавки реактивного типа на их основе [8].

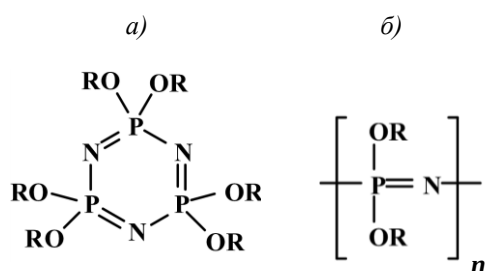


Рис. 1. Схематическое изображение органофосфазенов циклического (а) и линейного (б) строения (R – различные органические радикалы: алкокси-, арилокси-, amino- и др.)

Фосфазены обладают интересными преимуществами. Так, в составе полимера они являются абсолютно безвредными для здоровья человека и при горении не выделяют токсичных веществ. Их вредность в качестве индивидуальных веществ чаще всего аналогична вредности мономеров, применяемых для получения полимера, либо даже ниже вследствие их меньшей летучести и способности к проникновению через мембраны клеток. Поэтому, например, органофосфазены находят применение в медицине

и фармацевтике. Кроме того, за счет уникального сочетания атомов фосфора и азота они характеризуются повышенными пламегасящими свойствами, так как такое сочетание создает синергетический эффект [11, 12]. Фосфазены также обладают всеми преимуществами органофосфорных соединений: снижают эффективность образующихся при горении радикалов и способствуют образованию на поверхности полимерного материала изолирующего барьера – коксового остатка. Большое содержание атомов азота при этом способствует высвобождению значительного количества нейтральных газов при горении (N_2), из-за чего происходят разбавление легковоспламеняющейся газовой смеси и снижение концентрации кислорода в воздухе в приграничном к пламени слое. Синергетический эффект атомов фосфора и азота также заключается во вспенивании образующегося барьерного приграничного слоя (кокса) выделяющимся нейтральным газом N_2 . Такой вспененный барьер намного эффективнее изолирует материал от поступающего тепла пламени.

В связи с трудностями, возникающими при получении линейных функционализированных фосфазенов [13, 14], они не имеют широкого распространения. Однако вследствие описанной ранее их высокой эффективности в последние годы выросло количество исследований и практического применения более стабильных и легких функционализированных органофосфазенов для получения циклических соединений при производстве негорючих полимерных материалов.

В России созданием таких новых функционализированных фосфазенов большей частью занимаются в РХТУ им. Д.И. Менделеева и в ИНЭОС РАН [15, 16]. Так, разработаны и исследованы эпоксидсодержащие олигомерные фосфазены (рис. 2), которые проявили себя как эффективные соолигомеры, придающие негорючесть эпоксидным композициям и изделиям на их основе [14, 17, 18].

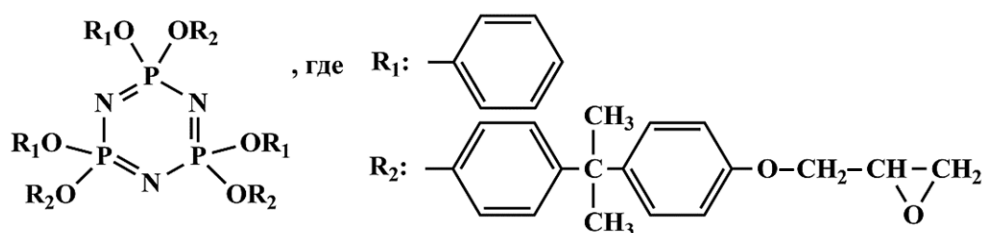


Рис. 2. Схематическое изображение разработанных олигомерных эпоксидсодержащих фосфазенов

Данные фосфазены, отвержденные аминными или ангидридными отвердителями (этилендиамин и изометилтетрагидрофталевый ангидрид), обладают наивысшим классом негорючести по ГОСТ 28157–89 (аналог международного теста UL-94) – ПВ-0: при двукратном поджигании в течение 10 с вертикально закрепленные отвержденные образцы после удаления пламени горят около 0–2 с. Введение эпоксидсодержащих фосфазенов в самую распространенную промышленную эпоксидную смолу марки DER-330 способствует снижению ее горючести, а при приблизительно равном содержании смолы DER-330 и эпоксидсодержащих олигомерных фосфазенов получаемые композиции также быстро перестают гореть при удалении пламени. При этом данные соединения не снижают, а иногда и повышают теплостойкость, физико-механические и диэлектрические свойства материалов на их основе. Так, добавление даже 15% (по массе) таких фосфазенов резко повышает значения температуры стеклования с 85 до 116 °С и резко увеличивает прочность при статическом изгибе при комнатной температуре отвержденных композиций – с 115 до 145 МПа (на 26%). Указанные свойства являются существенными и очень важными, так как при отверждении эпоксидных композиций

ангидридами в основном удается получить довольно хрупкие материалы. Дальнейшее повышение количества фосфазенов в отвержденной композиции увеличивает прочность при статическом изгибе до 156 МПа – этого не всегда удается добиться даже при использовании аминных отвердителей.

В качестве примера реакционноспособного антипирена на основе циклического фосфазена с эпоксидными группами также можно привести полученную в работе [19] циклолинейную эпоксидсодержащую смолу, которая при отверждении с тремя различными отвердителями показала высокие значения кислородного индекса и класс горючести V-0 по тесту UL-94 благодаря улучшенному образованию коксового остатка при горении. При этом при использовании в качестве отвердителя диаминодифенилметана или метилтетрагидрофталевого ангидрида удается получить достаточно высокие значения температуры стеклования – более 150 °С.

Следует отметить, что синтез эпоксидсодержащих фосфазенов довольно затруднен, так как при изготовлении органофосфазенов зачастую задействованы те же группы, что и при синтезе эпоксидных смол, в частности гидроксильные группы спиртов и фенолов, а также амины. В результате чаще всего фосфазены получают либо с использованием сложных процессов эпоксидирования двойных связей, протекающих зачастую с низкими выходами целевого продукта, либо с применением защитных групп, что требует проведения дополнительных операций их снятия, поэтому помимо органофосфазенов с эпоксидными группами разрабатывают аминок- [20–23], гидроксил- [24, 25] и карбоксилсодержащие [26, 27] арилоксифосфазены. Так, использование аминоксодержащего фосфазена на основе п-аминофенола в качестве отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20 позволяет получать композиции со стойкостью к горению класса ПВ-1 и повышенным содержанием коксового остатка (~40%) при прогреве до 600 °С (для сравнения: эпоксидная смола ЭД-20, отвержденная этилендиамином, имеет содержание коксового остатка 5%).

Ввиду указанного синергетического эффекта атомов фосфора и азота некоторые ученые пошли по другому пути его достижения. Так, получено эффективное производное DOPO [28] с помощью 1,3,5-трис(2-гидроксиэтил)изоцианурата и малеинового ангидрида. Данное производное можно использовать при ангидридном отверждении эпоксидных смол, при этом оно повышает термостабильность получаемой отвержденной матрицы и его добавление в количестве 26% (по массе) приводит к повышению кислородного индекса с 20,1 до 32,8% и классу горючести V-0 по тесту UL-94.

Похожую идею использовали и в других работах [29, 30], где, например, получили производное DOPO из 1-имидазол-4-карбальдегида, способного выступать в качестве соотвердителя совместно с 4,4'-диаминодифенилсульфоном и существенно повышать стойкость к горению образующихся композиций. Известны также работы по получению производных DOPO и циклофосфазенов [31, 32]. Следует отметить, что синергетический эффект при использовании реакционноспособных антипиренов на основе DOPO пытаются получить с помощью включения в структуру производного не только атомов азота, но и, например, участков, содержащих трудногорючие тиазольные фрагменты на основе атомов серы [33], а также при применении производных различных силоксанов, в составе которых находятся атомы кремния [34, 35].

Соединения с атомами кремния при этом можно использовать и самостоятельно. Так, существуют разработки, связанные с созданием реакционноспособных антипиренов на основе силанов, силоксанов и силсесквиоксанов. Данные соединения являются термостабильными и начинают разлагаться только при повышенных температурах (более 350–450 °С), благодаря чему они значительно уменьшают количество выделяемого при горении тепла и способствуют снижению горючести. Однако ввиду того, что сами

по себе соединения с атомами кремния горят, чаще всего их используют совместно с другими антипиренами, при этом зачастую можно наблюдать синергетический эффект различных добавок при совместном использовании их с силоксанами [8].

В качестве добавок к эпоксидным смолам разработаны гидроксильные [36], аминные [8] и эпоксидные [36–39] производные различных кремниевых соединений. Так, порошковые и жидкие силоксаны даже в количестве 5% (по массе) снижают количество выделяемого тепла на 70–80 и 49–78% соответственно, в сравнении со стандартными материалами. При этом нередко они положительно влияют и на другие характеристики материала, например на диэлектрическую проницаемость, объемное и поверхностное сопротивление, а также на прочность при статическом изгибе и ударе. Особый интерес вызывают, благодаря своей эффективности, силсесквиоксаны, представляющие собой кубические производные силоксанов, в узлах решетки которых находятся органические фрагменты с функциональными группами. Однако сравнение схожих кремнийсодержащих реакционноспособных добавок с фосфорсодержащими показало значительное превосходство последних в качестве антипиренов [40].

Как отмечено ранее, атомы азота способствуют снижению интенсивности пламени, при этом являются экологически безопасными, нетоксичными и часто присутствуют в полимерах, в частности в эпоксидных смолах. Но для достижения повышенной стойкости к горению требуется довольно большое количество азота, поэтому в полимерах самое широкое распространение нашли меламина и его производные (рис. 3) [41]. Есть также исследования по созданию негорючих эпоксидных смол с помощью оксазеновых структур [8], однако, ввиду не самой высокой эффективности и сложности, данные методы не получили большого распространения при создании стойких к горению полимерных материалов на основе эпоксидных смол.

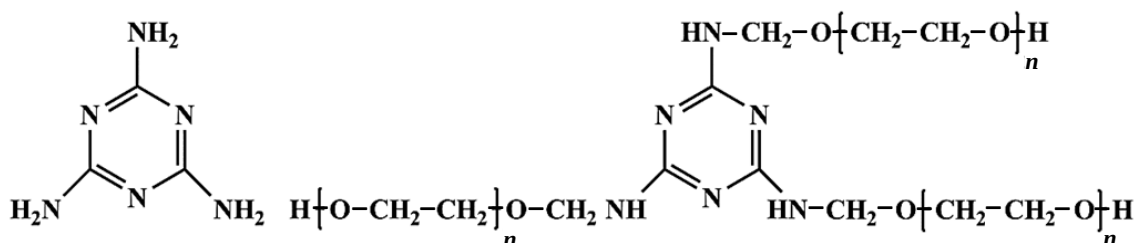


Рис. 3. Меламин и его производные

Поскольку идея совмещения различных типов антипиренов для достижения максимального эффекта показывает хороший результат, то неудивительно, что при использовании синергетического эффекта атомов фосфора и азота также получены схожие структуры на основе аминотриазина и DOPO, содержащие активные атомы водорода и способные отверждать эпоксидные смолы [42]. Добавка всего 5% (по массе) таких производных приводит к повышению кислородного индекса до 34% и классу стойкости к горению V-0. При этом их использование также благотворно влияет на механические свойства образующейся полимерной матрицы.

В последнее время для снижения горючести используют новые эпоксидные смолы на основе модифицированных термостабильных негибких органических структур, таких как бифенилы или нафталены и/или азотсодержащие гетероциклические структуры (триазины, оксазолины или оксазиновые кольца). При их применении можно добиться категории негорючести ПБ-1, а при совместном использовании с гидроксидом алюминия – категории ПБ-0 [43, 44]. При этом особый интерес представляют комбинации именно

таких коксообразующих эпоксидных смол с коксообразующими отвердителями [45, 46]. Схожим альтернативным подходом можно назвать использование эпоксидных смол совместно с бензоксазинами, при этом зачастую для достижения наилучших показателей стойкости к горению с ними могут применяться реакционноспособные компоненты на основе соединения DOPO и неорганические наполнители [47]. Интересным является эпоксидсодержащее производное дайдцейна (daidzein), которое при отверждении 4,4'-диаминодифенилметаном дает продукт с классом горючести V-0 и кислородным индексом, равным 31,6% [48]. Это связано с повышенной коксообразующей способностью участка дайдцейна (при нагреве до 800 °С в атмосфере азота образуется 43% кокса). Хотя в большинстве случаев такие соединения не могут дать полностью стойкий к горению продукт, благодаря их использованию можно значительно снизить содержание других отрицательно влияющих на теплостойкость и механические свойства добавок и тем самым получить прочные и стойкие к горению композиции.

Заключения

Реакционноспособные антипирены находят все большее применение как в науке, так и в промышленности, поскольку позволяют получать стойкие к горению полимерные композиции с повышенными физико-механическими и зачастую термическими свойствами. При этом антипирены, в случае невозможности получения композиций с высшей категорией стойкости к горению, дают возможность существенно снизить количество необходимых гетерогенных добавок для дополнительного повышения стойкости к горению, что способствует получению материала, обладающего улучшенными характеристиками. Следует отметить также тот факт, что за последнее десятилетие существенно увеличилось количество промышленно выпускаемых реакционноспособных антипиренов. Такие добавки могут находить применение во всех сферах, в которых существуют нагрев изделий до повышенных температур или возможность возгорания.

Библиографический список

1. Ткачук А.И., Терехов И.В., Афанасьева Е.А. Реакционноспособные антипирены для эпоксидных смол. Часть 1 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2020. №3 (87). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.03.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-41-48.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Podzhivotov N.Y., Kablov E.N., Antipov V.V., Erasov V.S., Serebrennikova N.Yu., Abdulin M.R., Limonin M.V. Laminated Metal-Polymeric Materials in Structural Elements of Aircraft // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8. P. 211–221.
4. Барботько С.Л. Развитие методов оценки пожаробезопасности материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 516–526. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-516-526.
5. Елисеев О.А., Наумов И.С., Смирнов Д.Н., Брык Я.А. Резины, герметики и огне-теплозащитные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 437–451. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-437-451.
6. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии // Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 39–41. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-39-41.

7. Барботько С.Л., Шуркова Е.Н., Вольный О.С., Скрылев Н.С. Оценка пожарной безопасности полимерных композиционных материалов для внешнего контура авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 56–59.
8. Lu S.Y., Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // *Progress in Polymer Science*. 2002. No. 27. P. 1661–1712.
9. Neumeyer T., Bonotto G., Kraemer J. et al. Fire behaviour and mechanical properties of an epoxy hot-melt resin for aircraft interiors // *Composite Interfaces*. 2013. Vol. 20. P. 443–455.
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. Терехов И.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Деев И.С., Куршев Е.В., Лонский С.Л. Факторы, влияющие на огнестойкость эпоксидных композиций, модифицированных эпоксидсодержащими фосфазенами // *Вопросы материаловедения*. 2018. №1 (93). С. 159–168.
12. Liu R., Wang X. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2009. Vol. 94. P. 617–624.
13. Fantin G., Medici A., Fogagnolo M., Pedrini P. et al. Functionalization of poly(organophosphazene). III. Synthesis of phosphazene materials containing carbon–carbon double bonds and epoxide groups // *European Polymer Journal*. 1993. Vol. 29 (12). P. 1571–1579.
14. Allcock H.R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry // *Chemical Reviews*. 1972. Vol. 72. P. 315–356.
15. Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. Отечественные исследования в области фосфазенов и перспективы их применения // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №9. С. 34–42.
16. Терехов И.В., Юдаев П.А., Тупиков А.С. Отечественные исследования в области фосфазенов и перспективы их применения // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018. №10. С. 32–38.
17. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M. et al. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. 2017. Vol. 192 (5). P. 544–554.
18. Terekhov I.V., Filatov S.N., Chistyakov E.M. et al. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. Vol. 86. No. 10. P. 1600–1604.
19. Liu J., Tang J., Wang X., Wu D. Synthesis, characterization and curing properties of a novel cycloliner phosphazene-based epoxy resin for halogen-free flame retardancy and high performance // *RSC Advances*. 2012. Vol. 2. No. 13. P. 5789–5799.
20. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N. et al. Hexa-para-aminophenoxycyclotriphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins // *International Polymer Science and Technology*. 2015. Vol. 42. P. T31–T34.
21. Levchik S.V., Camino G., Luda M.P. et al. Thermal decomposition of cyclotriphosphazenes. 1. Alkyl-aminoaryl ethers // *Journal of Applied Polymer Science*. 1998. Vol. 67. No. 3. P. 461–472.
22. Buckingham M.R., Lindsay A.J., Stevenson D.E. et al. Synthesis and formulation of novel phosphorylated flame retardant curatives for thermoset resins // *Polymer Degradation and Stability*. 1996. Vol. 54. No. 2–3. P. 311–315.
23. Kumar D., Fohlen G.M., Parker J.A. The curing of epoxy resins with aminophenoxycyclotriphosphazenes // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 1986. Vol. 24. No. 10. P. 2415–2424.
24. Terekhov I.V., Chistyakov E.M., Filatov S.N., Kireev V.V., Borisov R.S. Synthesis of hexakis(hydroxyaryloxy)cyclotriphosphazene based on bisphenol A // *Mendeleev Communications*. 2014. Vol. 24. No. 3. P. 154–155.

25. Medici A., Fantin G., Pedrini P., Gleria M., Minto F. Functionalisation of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25. No. 10. P. 2569–2574.
26. Chistyakov E.M., Terekhov I.V., Shapagin A.V., Filatov S.N., Chuev V.P. Curing of epoxy resin DER-331 by hexakis(4-acetamidophenoxy)cyclotriphosphazene and properties of the prepared composition // *Polymers*. 2019. Vol. 11. No. 7. P. 1191.
27. You G., Cai Z., Peng H., Tan X., He H. A Well-Defined Cyclotriphosphazene-Based Epoxy Monomer and Its Application as A Novel Epoxy Resin: Synthesis, Curing Behaviors, and Flame Retardancy // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2014. Vol. 189. No. 4. P. 541–550.
28. Duan H., Chen Y., Ji S. et al. A novel phosphorus/nitrogen-containing polycarboxylic acid endowing epoxy resin with excellent flame retardance and mechanical properties // *Chemical Engineering Journal*. 2019. URL: <http://www.sciencedirect.com> (дата обращения: 20.04.2020). DOI: 10.1016/j.cej.2019.121916.
29. Huo S., Wang J., Yang S. et al. Synthesis of a DOPO-containing imidazole curing agent and its application in reactive flame retarded epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 159. P. 79–89.
30. Zhang Q., Yang S., Wang J. et al. A DOPO based reactive flame retardant constructed by multiple heteroaromatic groups and its application on epoxy resin: curing behavior, thermal degradation and flame retardancy // *Polymer Degradation and Stability*. 2019. Vol. 167. P. 10–20.
31. Xu M.J., Xu G.R., Leng Y., Li B. Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. Vol. 123. P. 105–114.
32. Qian L., Ye L., Qiu Y., Qu S. Thermal degradation behavior of the compound containing phosphaphenanthrene and phosphazene groups and its flame retardant mechanism on epoxy resin // *Polymer*. 2011. Vol. 52. P. 5486–5493.
33. Jian R.K., Wang P., Xia L., Zheng X. Effect of a novel P/N/S-containing reactive flame retardant on curing behavior, thermal and flame-retardant properties of epoxy resin // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017. Vol. 127. P. 360–368.
34. Zhang W.C., Li X.M., Yang R.J. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. Vol. 96. P. 2167–2173.
35. Qiu Y., Qian L., Feng H.S. et al. Toughening effect and flame-retardant behaviors of phosphaphenanthrene/phenylsiloxane bigroup macromolecules in epoxy thermoset // *Macromolecules*. 2018. Vol. 51. P. 9992–10002.
36. Alagar M., Velen T.V.T., Kumar A.A., Mohan V. Synthesis and characterization of high performance polymeric siliconized epoxy composites for aerospace applications // *Materials and Manufacturing Processes*. 1999. Vol. 14. No. 1. P. 67–83.
37. Hsiue G.H., Liu Y.L., Tsiao J. Phosphorus-containing epoxy resin for flame retardancy. V: Synergistic effect of phosphorus-silicon on flame retardancy // *Journal of Applied Polymer Science*. 2000. Vol. 78. No. 1. P. 1–7.
38. Wang W.J., Perng L.H., Hsiue G.H., Chang F.C. Characterisation and properties of new silicone-containing epoxy resin // *Polymer*. 2000. Vol. 41. No. 16. P. 6113–6122.
39. Hsiue G.H., Wang W.J., Chang F.C. Synthesis, characterization, thermal and flame-retardant properties of silicon-based epoxy resins // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 73. No. 7. P. 1231–1238.
40. Meenakshi K.S., Sudhan E.P.J., Kumar S.A., Umapathy M.J. Development and characterization of novel DOPO based phosphorus tetraglycidyl epoxy nanocomposites for aerospace applications // *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 72. No. 3. P. 402–409.
41. Weil E., McSwigan B. Melamine phosphates and pyrophosphates in flame-retardant coatings: old products with new potential // *Journal of Coatings Technology*. 1994. Vol. 66. No. 839. P. 75–82.
42. Thermosetting resin composition, prepreg and laminated plate: pat. JP2015166431; filed 04.03.14; publ. 24.09.15.

43. Thermosetting resin composition, and prepreg, laminated board for wiring board and printed wiring board using the same: pat. JP2012188669; filed 07.05.12; publ. 04.10.12.
44. Song T., Li Z., Liu J., Yang S. Synthesis, characterization and properties of novel crystalline epoxy resin with good melt flowability and flame retardancy based on an asymmetrical biphenyl unit // *Polymer Science Series B*. 2013. Vol. 55. No. 3–4. P. 147–157.
45. Iji M., Kiuchi Y. Flame-retardant epoxy resin compounds containing novolac derivatives with aromatic compounds // *Polymers for Advanced Technologies*. 2001. Vol. 12. P. 393–406.
46. Iji M., Kiuchi Y. Flame resistant glass-epoxy printed wiring boards with no halogen or phosphorus compounds // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2004. Vol. 15. P. 175–182.
47. Epoxy resin composition containing reactive flame retardant phosphonate oligomer and filler: pat. EP1570000; filed 07.11.03; publ. 20.09.06.
48. Dai J., Peng Y., Teng N. et al. High-performing and fire-resistant biobased epoxy resin from renewable sources // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2018. Vol. 6. P. 7589–7599.

УДК 678.747.2

Б.С. Кири¹, А.Е. Сорокин¹, А.С. Бойчук¹

УГЛЕПЛАСТИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-22-31

Представлена разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе углеродных тканей саржевого плетения и полиэфирэфиркетонов. Опробованы пленочная и препреговая технологии получения термопластичных ПКМ на основе полиэфирэфиркетонов зарубежного производства. Сформулированы требования к свойствам полиэфирэфиркетонов для получения углепластика. Для оценки потенциала листовых углепластиков как конструкционных материалов проведены исследования дефектности их структуры и определены прочностные характеристики образцов из дефектных и бездефектных зон.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, термопластичные углепластики, полимерный композиционный материал, прессование углепластиков.

B.S. Kirin¹, A.E. Sorokin¹, A.S. Boychuk¹

CARBON FIBER REINFORCED THERMOPLASTIC ON THE BASIS OF POLYETHERETHERKETONES

The article is devoted to the development of polymer composite materials (PCMs) based on carbon fabrics of sarge weaving and polyester ether ketones. Film and prepreg technologies for production of thermoplastic PCMs based on polyether ether ketones of foreign manufacture have been tested. Requirements for fluidity of polyether ether ketones for obtaining carbon plastic are formulated. In order to assess the potential of obtained sheet carbon plastics as structural materials, studies were carried out on the defect of their structure and determination of strength characteristics of samples from normal and defective areas.

Keywords: polyetheretherketone, carbon fiber reinforced thermoplastic, polymer composite material, pressing carbon plastics.

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

Введение

При производстве перспективных летательных аппаратов и ряда других видов техники особое значение приобретает «борьба» за снижение массогабаритных характеристик деталей без снижения их прочности [1–7]. В конце прошлого века эту проблему решали путем широкого применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), преимущественно на основе термореактивных смол и угле- или стекловолокон [8, 9]. Относительно традиционных металлических сплавов данные материалы позволяют снизить массу детали за счет существенно меньшей плотности ПКМ, по сравнению с алюминием. Хотя толщина детали из углепластика зачастую больше, чем у металлического аналога, ее масса в целом оказывалась меньше за счет разницы плотностей металла и ПКМ. В то же время дальнейшее развитие технологий летательных аппаратов поставило перед разработчиками материалов новые задачи, сформулированные уже на основе анализа недостатков ПКМ на термореактивной матрице [10–15].

Так, традиционные технологии изготовления термореактивных ПКМ предполагают использование значительного количества органических растворителей, утилизация которых связана с нагрузкой на окружающую среду. Данный аспект в настоящее время представляет серьезную проблему для производителей – как техническую и финансовую, так и имиджевую (особенно при работе на европейском и североамериканском рынках). Полуфабрикаты для изготовления термореактивных стекло- и углепластиков (препрегов) имеют весьма ограниченный срок хранения, лимитируемый временем жизнеспособности связующего, а химическая структура связующего и его физико-механические свойства во многом определяются условиями формования углепластика. Ремонт и утилизация ПКМ на основе реактопластов крайне затруднены. Утилизация возможна только при их использовании в качестве наполнителей для неотчетственных материалов, что создает объективные трудности, а также резко снижает их «популярность» из-за общественного запроса на «экологичные» материалы. Ремонт деталей из таких материалов осуществляется фактически по тем же технологиям, что и ремонт металлических деталей [16–21].

Решить большую часть этих проблем возможно применяя ПКМ на основе термопластичных термостойких матриц, таких как полиэфиримид, полисульфон или полиэфирэфиркетон. Такие материалы традиционно представляют собой несколько слоев тканого наполнителя, пропитанного расплавом термопластичного полимера и спрессованного в плоскую плиту. В настоящее время приобретают популярность также и новые методы создания термопластичных ПКМ – автоматическая выкладка пропитанного термопластом жгута и 3D-печать наполненным термопластичным филаментом.

Термопластичные ПКМ имеют практически неограниченный срок хранения препрегов, при их производстве не нужны растворители, они демонстрируют высокую стойкость к ударным воздействиям, структура матрицы незначительно зависит от условий формования, а их ремонт и вторичная переработка могут быть осуществлены гораздо легче, чем ПКМ на основе реактопластов, за счет способности их матрицы многократно переходить в вязкотекучее состояние и обратно [22].

Использование рассматриваемых матриц начало практиковаться на Западе еще в 1980-е гг., и с тех пор наблюдается устойчивая тенденция к росту их доли в конструкциях летательных аппаратов и космической техники. Очевидно, что для термопластичных ПКМ на современном уровне развития технологии образовалась весьма существенная потребность на рынке композиционных материалов, которая еще не полностью удовлетворена.

Из таких материалов изготавливают широкий спектр изделий различного назначения, в том числе работающих под нагрузкой при повышенных температурах, такие как элементы крыльев и хвостового оперения, детали мотогондолы ГТД, кабель-каналы, короба, люки, кронштейны, а также декоративные элементы интерьера.

Современные и перспективные летательные аппараты имеют высокую массовую долю ПКМ в своем составе. Так, в Boeing 787 Dreamliner их содержание составляет 50%, в Airbus A350 XWB – 52%, в российском самолете MC-21 – более 40%. Большая часть из ПКМ – это материалы на основе реактопластов, однако доля термопластичных ПКМ устойчиво растет, что делает весьма актуальной их разработку в Российской Федерации [23–27].

Особенно остро стоит вопрос о применении термопластичных ПКМ в России в связи с некоторым отставанием нашей страны от Запада еще во времена СССР и почти полным свертыванием работ в этом направлении после перестройки. К настоящему времени утеряно достаточно много документации по советским технологиям и производствам, особенно по производствам термостойких матриц. Остро также стоит проблема разработки аппретов для повышения совместимости таких матриц с углеродными

и стеклянными волокнами. Тем не менее в последние годы в России предпринимаются попытки организовать малотоннажное производство таких материалов, в частности в АО «Институт пластмасс» и ФГБУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова». Налажен также выпуск отечественных углеродных тканей, например, производства ФГУП «ВИАМ» или фирмы Umatex Group. Таким образом, создается некоторая база для проведения исследований по разработке ПКМ на термopластичной матрице на основе отечественного сырья.

Однако существенным препятствием для таких исследований является некоторая неясность в вопросах требований к свойствам отечественных термостойких термopластичных связующих, а также необходимого для эффективной работы марочного ассортимента. Поэтому исследования логично начать с комплексных исследований зарубежных марок связующих как основы для создания ПКМ и их сравнения с существующими в настоящее время отечественными аналогами.

Одними из наиболее перспективных типов термостойких термopластичных полимерных матриц для ПКМ являются полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК). Их достоинства – высокие физико-механические свойства, термостабильность, химическая стойкость. Наряду с полиэфиримидами и полисульфонами эти материалы широко используются в агрегатах авиационной техники, работающих под нагрузкой и при повышенных температурах. Недостатками ПЭЭК, частично вытекающими из их достоинств, в частности, являются: сложность их механической обработки, неспособность растворяться в растворителях, высокие энергозатраты на их формование [28–31]. Основные поставщики ПЭЭК в виде порошка и гранул – фирмы: Victrex (Англия), Zypeek (Китай), Ketron (Бельгия), SustaPEEK, TecaPEEK и GehrPEEK (Германия). В данной статье проведено сравнение ряда зарубежных марок ПЭЭК компаний Victrex и Zypeek, опробованных в качестве матриц для угленасыщенных ПКМ, и выработаны требования к их отечественным аналогам.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной научной проблемы 13.2. «Конструкционные ПКМ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 2].

Материалы и методы

Для изготовления углепластиков использовали ПЭЭК марок Victrex 90P и Zypeek 330UPF производства Англии и Китая соответственно, а также пленку марки ТК Lite производства Австрии. Компании поставляют ПЭЭК в виде порошков с размером частиц <100 мкм и пленок толщиной 50–100 мкм.

Углепластики получали прессованием между стальными прокладочными листами, затем производили вырезку образцов для испытаний на станке с ЧПУ.

Температуры стеклования, кристаллизации и плавления определяли по ГОСТ Р 55134–2012, температуру деструкции – по ГОСТ 29127–91. Предел прочности при растяжении определяли по ГОСТ 25.601–80, при статическом изгибе – по ГОСТ 25.604–82, при сжатии – по ГОСТ 25.602–80; прочность при межслойном сдвиге на короткой балке – по ГОСТ 32659–2014. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645–73.

Неразрушающие исследования образцов проводили ультразвуковым эхо-импульсным методом с использованием автоматизированной ультразвуковой установки серии LS-500 фирмы ScanMaster (Израиль) с частотой преобразователя 5 МГц (для плит, отформованных в прессе с усилием 10 т) и ручного дефектоскопа OmniScan MX с фазированной решеткой на частоту 5 МГц (для плит, отформованных в прессе серии ПКМВ-65). Настройку оборудования осуществляли по амплитуде донного эхо-сигнала в условно годном месте.

Результаты и обсуждение

В ходе работы опробованы две различные технологии изготовления углепластиков – пленочная и препреговая. В первом случае пакет, собранный из предварительно нарезанных заготовок углеродной ткани и полимерной пленки, непосредственно формовали между стальными прокладочными плитами пресса, использовали пленку марки ТК Lite (Австрия). Во втором случае процессу прессования предшествовал процесс пропитки каждой заготовки углеродной ткани связующим с образованием полуфабриката – препрега.

Для получения ПКМ данным методом использовали порошковые ПЭЭК марок Victrex 90P и Zyreex 330UPF. Препреги получали путем нанесения порошков ПЭЭК на углеродную ткань методом электростатического напыления в специальной камере и дальнейшим оплавлением на линии непрерывного формования ЛНРЗ-700, образцы углепластиков – методом прессования между цулагами. Массовую долю связующего варьировали в пределах 40–45% (по массе).

Указанные методы отличаются прежде всего возможностью использования разных видов сырья (порошкообразного или пленочного), а также их технологичностью.

Результаты исследования деформационно-прочностных характеристик углепластиков приведены в табл. 1. В качестве наполнителей выбраны углеродные ткани марок УТ-1000-200 производства ООО «Алабуга-волокно» и ВТкУ-2.200 производства ФГУП «ВИАМ».

Таблица 1

Деформационно-прочностные характеристики углепластиков на основе различных марок полиэфирэфиркетонов

Свойства	Значения свойств углепластиков на основе углеродной ткани			
	УТ-1000-200 (аналог арт. 3692)			ВТкУ-2.200
	полиэфирэфиркетонов в виде			
	порошка Zyreex 330UPF (Китай)	порошка Victrex 90P (Англия)	Пленки ТК Lite (Австрия)	
Предел прочности, МПа:				
при изгибе	930	970	790	730
при сжатии	620	620	610	—
при межслойном сдвиге	35	55	40	—
Пористость, %	0,3	0,1	0,2	—

Как показывает анализ экспериментальных данных, углепластики, полученные на основе английского и китайского порошкового связующего, обладают сходными значениями прочности при изгибе и сжатии. Так, их прочность при сжатии находится на одном уровне, а прочность при изгибе имеет отличие в 5%. При этом по прочности при межслойном сдвиге углепластик на основе английского материала превосходит китайский аналог более чем на 30%. Следует отметить, что показатель прочности при сдвиге во многом определяется текучестью термопластичного связующего и его способностью проникать в межволоконное пространство. Английское связующее имеет ПТР, в ~4 раза превышающий показатель китайского аналога, что объясняет такую значительную разницу в значениях прочности при сдвиге между двумя образцами углепластика.

Таким образом, для оценки влияния свойств ПЭЭК на свойства полученных на их основе углепластиков проведены исследования текучести, температурных переходов и физико-механических характеристик вышеприведенных ПЭЭК (табл. 2).

Таблица 2

**Физико-механические характеристики и текучесть полиэфирэфиркетонов
различных марок**

Полиэфирэфиркетон	Предел прочности при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Показатель при текучести расплава при 360 °С и нагрузке 5 кг
Zyreek 330UPF (Китай)	56,5	5,45	44,9
Victrex 90P (Англия)	105	20	120,2

Деформационно-прочностные и технологические свойства полимерных матриц существенно различаются. Текучесть образца Zyreek 330UPF более чем в 2 раза меньше текучести образца Victrex 90P; аналогичные результаты исследования и у прочностных характеристик: у образца китайской марки этот показатель практически вдвое меньше.

Исследование температурных переходов материалов проводили методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температурные переходы полиэфирэфиркетонов различных марок

Полиэфирэфиркетон	Температура, °С		
	кристаллизации	плавления	деструкции
Zyreek 330UPF (Китай)	278,9	342,4	589,7
Victrex 90P (Англия)	303,3	342,5	582,6

Полученные значения температуры плавления у китайского и английского ПЭЭК практически идентичны, при этом температура деструкции ПЭЭК марки Zyreek 330UPF больше на 7 °С.

Текучесть оказывает серьезное влияние на качество конечного углепластика. Для того чтобы наполнитель и полимерная матрица превратились в бездефектный композиционный материал, в котором каждый компонент полностью исполняет свои функции, необходимо обеспечить достаточное для данного конкретного случая межфазное взаимодействие. В случае с углепластиковыми критическое значение имеет глубина проникновения расплава (или раствора) матрицы внутрь тканого слоя наполнителя. В случае плохой пропитки вместо композиционного образуется слоистый материал, в котором чередуются слои из подплавленной пленки полимера и более или менее сухой углеродной ткани.

Проблема плохой пропитки предлагаемого на отечественном рынке углеволокна расплавом термопластов вообще стоит весьма остро вследствие того, что оно обычно выпускается аппретированным под наиболее распространенные в настоящее время эпоксидные связующие. Помимо просто плохой совместимости этого аппрета с термопластом, при использовании такой ткани имеется еще и проблема термического разложения аппрета, не рассчитанного на температуры плавления термостойких конструкционных термопластов. При этом граница раздела «полимер–наполнитель» загрязняется продуктами распада аппрета с дальнейшим снижением межфазного взаимодействия.

В работах [32–34] предлагается ряд методов повышения пропитываемости углеродного волокна расплавом полимеров – от использования специально разработанных для конкретного полимера аппретов до механических устройств, раздвигающих волокна ткани во время пропитки.

Изучение полученных образцов углепластиков, разрушенных в ходе механических испытаний, показывает, что углеволокно пропитано неравномерно даже в самых лучших по прочности образцах. Поэтому также проведены исследования, направленные на повышение совместимости углеволокна с ПЭЭК.

Работы по переаппретированию углеродной ткани выполняли с целью повышение ее совместимости с полимерной матрицей. В данном случае применяли технологию переаппретирования, основанную на нанесении аппрета из раствора. В качестве аппрета использовали полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51 (ТУ1-595-12-1682–2017), а в качестве растворителя – этиловый спирт. Концентрацию аппрета в растворителе варьировали в пределах 1–5% (по массе). Связующее ВС-51 наносили на углеткань, с которой предварительно удаляли эпоксидный аппрет.

Результаты испытания углепластиков, полученных на основе переаппретированных наполнителей, приведены на рис. 1. Установлено, что протестированный в ходе работы аппрет не позволяет улучшить совместимость ПЭЭК с углеродной тканью. Более того, наблюдается существенное снижение свойств материала. Сделан вывод о необходимости продолжения работы над высокоэффективными аппретами для углеволокна, совместимыми с ПЭЭК, и совершенствования технологии их нанесения.

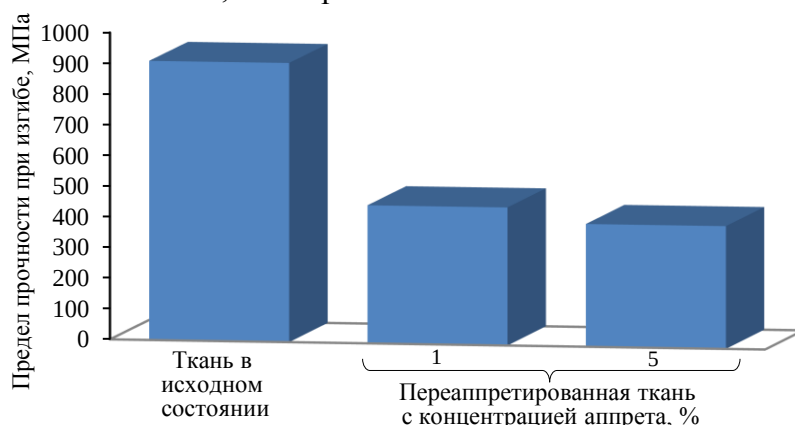


Рис. 1. Деформационно-прочностные характеристики углепластиков на основе переаппретированного углеродного наполнителя – ткани УТ-1000-200

Наличие дефектов в структуре полученных углепластиков оценивали по значению объемных долей микропористости, определение которых проводили на металлографическом комплексе фирмы Leica при увеличении $\times 200$ в соответствии с МИ1.2.018–2010. Для оценки объемной доли пористости суммарную площадь всех обнаруженных на шлифе пор относили к общей площади шлифа. Согласно полученным данным, образец из углепластика на основе Victrex 90P имеет пористость $\sim 0,1\%$, а образец на основе Zyreex 330UPF: $0,3\%$, что является неплохим показателем для данных материалов (рис. 2).

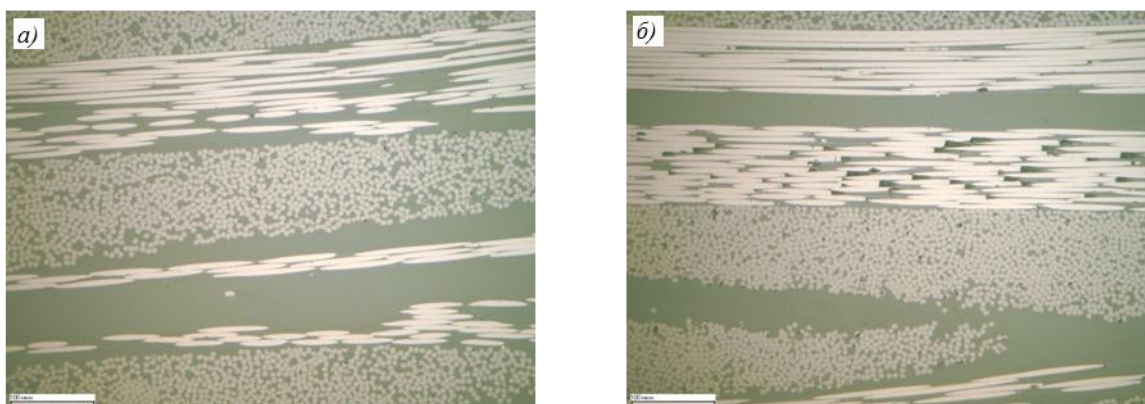


Рис. 2. Микроструктура ($\times 200$) образцов из термопластичного углепластика на основе полиэфирэфиркетона Zyreex 330UPF и тканей УТ-1000-200 (а) и ВТкУ-2.200 (б)

Для оценки влияния масштабного фактора и условий переработки на качество получаемых ПКМ проведены неразрушающие ультразвуковые исследования структуры углепластиков, полученных на различном оборудовании (на прессах с усилием 10 т и серии ПКМВ-65). На рис. 3 представлены результаты ультразвукового исследования углепластиков на основе углеродных тканей УТ-1000-200 и ВТкУ-2.200, изготовленных на прессе с усилием 10 т между цулагами (цветом от фиолетового до красного обозначена амплитуда донного эхо-сигнала соответственно от 0 до 100%). Установлено, что образцы, полученные на прессе с усилием 10 т с размером плит 200×200 мм между цулагами, оказались проформованными (пропитанными) лишь в центральной части плиты (амплитуда донного эхо-сигнала в этой зоне составляет $\sim(80\pm 10)\%$ для образца на основе углеродной ткани УТ-1000-200 и $50\pm 20\%$ – из углеродной ткани ВТкУ-2.200), в то время как на краях (по ~ 50 мм от края) наблюдается непропитка или наличие пористости $>4\%$ (ультразвуковой сигнал полностью затухает).

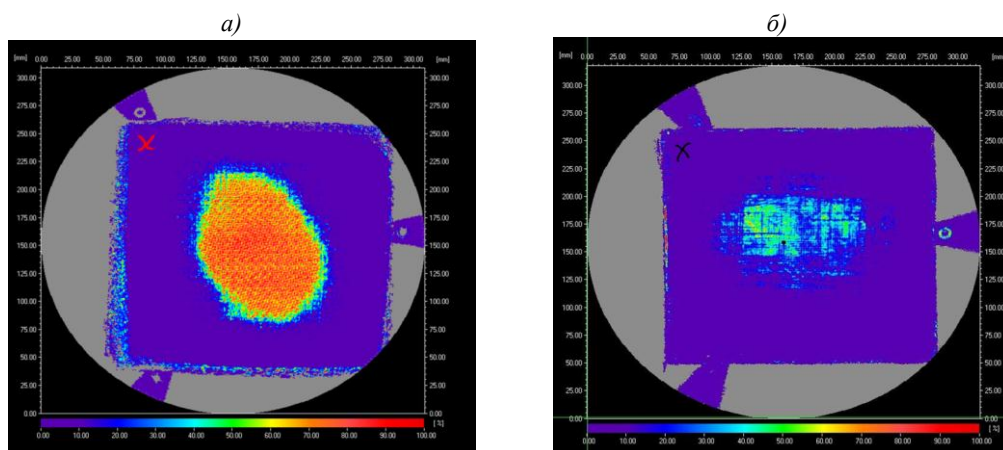


Рис. 3. Результаты (в виде С-сканов) ультразвукового исследования углепластиков на основе углеродных тканей УТ-1000-200 (а) и ВТкУ-2.200 (б), полученных на прессе с усилием 10 т между цулагами

Сравнение полученных результатов, которые представлены на рис. 3, позволяет сделать вывод, что размер проформованной (пропитанной) зоны приблизительно одинаковый в образцах из углепластиков, полученных на основе углеродных тканей УТ-1000-200 производства ООО «Алабуга-Волокно» и ВТкУ-2.200 производства ФГУП «ВИАМ». Тем не менее при одинаковой настройке оборудования амплитуда донного эхо-сигнала для образца на основе ткани ВТкУ-2.200 несколько ниже, чем на основе ткани УТ-1000-200, что может свидетельствовать о худшей проформованности (пропитке) углепластика на основе ткани ВТкУ-2.200, чем на основе ткани УТ-1000-200, т. е. о меньшем уровне межфазного взаимодействия между полимером и наполнителем.

Результаты ультразвукового исследования углепластика на основе ПЭЭК марки ТК Lite и углеродной ткани УТ-1000-200, изготовленного по пленочной технологии на прессе серии ПКМВ-65 с размером плит 500×500 мм, приведены на рис. 4 (цветом от белого до красного обозначена амплитуда донного эхо-сигнала соответственно от 0 до 100%). Видно, что размеры проформованной зоны листа при использовании пресса серии ПКМВ-65 составляют не менее 3/4 заготовки, а зоны непропитки или высокой пористости ($>4\%$) сосредоточены по краям и в углах листа.

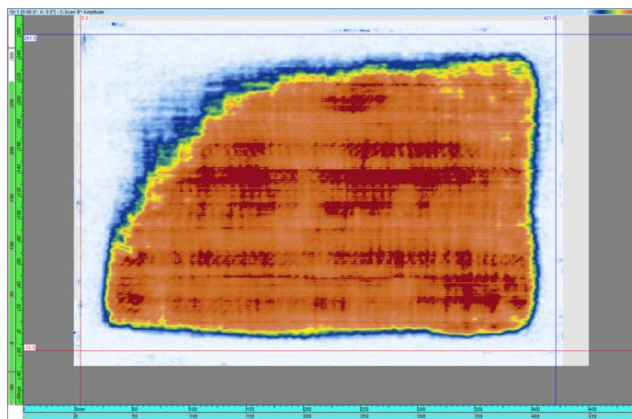


Рис. 4. Результаты (в виде С-сканов) ультразвукового исследования углепластика на основе полиэфирэфиркетона ТК Lite и углеткани УТ-1000-200, полученного по пленочной технологии на прессе серии ПКМВ-65

При прессовании углепластиков между стальными листами, несмотря на удовлетворительный разброс температур по плоскости прессования ($\pm 5^\circ\text{C}$), пропитка углеволокну связующим существенно различается в центре плиты и по ее краям. Зона ~ 50 мм и больше во всех рассмотренных случаях остается частично непропитанной, что может приводить к ее попаданию в состав формуемого из листа изделия или вырезаемого из листа образца для испытаний. В соответствии с действующими в настоящее время нормативными документами это недопустимо и данная зона должна полностью обрезаться.

Для оценки возможных последствий попадания подобных зон в состав изделий проведены сравнительные испытания физико-механических свойств образцов, взятых из дефектных и бездефектных зон (табл. 4).

Таблица 4

Сравнение значений прочности дефектных и бездефектных зон плит углепластиков, полученных на различном оборудовании

Вид испытаний и тип пресса	Бездефектная зона		Дефектная зона		Падение средней прочности, %
	Среднее значение	Разброс значений	Среднее значение	Разброс значений	
Прочность при изгибе образцов, полученных на прессе с усилием 10 т, МПа	731	648–812 (20%)	560	266–754 (64%)	23
Прочность при сжатии образцов, полученных на прессе серии ПКМВ-65, МПа	710	660–760 (13%)	664	570–740 (23%)	6,5

Таким образом, при некоторых видах испытаний полученных образцов, вырезанных в краевых зонах листа, визуально ничем не отличавшихся от центральных, снижение средней прочности углепластиков могло составлять до 1/4. Однако этим проблема не ограничивается – как видно из данных по разбросу значений прочности в дефектных зонах, в этих зонах встречаются образцы как с высокой прочностью, так и с прочностью вдвое меньше средней. При этом разброс значений существенно зависит от типа используемого оборудования. Поэтому даже при получении визуально однородного листа необходим тщательный контроль качества пропитки плит термопластичного углепластика, особенно когда его необходимо использовать в составе ответственных изделий.

Заключения

Проведены опробование ПЭЭК зарубежного производства в качестве матриц для угленасыщенных ПКМ и исследование их свойств.

Использованы две технологии получения термопластичных ПКМ – пленочная и препреговая. Установлено, что применение порошковых ПЭЭК с низкой текучестью нецелесообразно для изготовления углепластиков методом электростатического напыления связующего на наполнитель с последующим прессованием, так как они не обеспечивают надлежащую пропитку волокна расплавом.

Для оценки потенциала полученных листовых углепластиков как конструкционных материалов проведены исследования дефектности их структуры и определены прочностные характеристики образцов из дефектных и бездефектных зон. Установлено, что размеры полностью и частично проформованных зон листа коррелируют с размерами плит пресса и доля качественного углепластика возрастает с увеличением размеров зоны формования. Показано, что прочность дефектных зон в отдельных случаях может соответствовать прочности бездефектных зон, а в других – быть вдвое меньше прочности бездефектных зон.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.В. Малышенку за помощь в работе.

Библиографический список

1. 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.
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. Комаров Г.А. Состояние, перспективы и проблемы применения ПКМ в технике // *Полимерные материалы*. 2009. №2. С. 5–9.
4. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2011. С. 32–33.
5. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Конструкционные материалы на основе армированных термопластов // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 30–40.
6. Нефедов Н.И., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Лебедева Т.А. Эрозионностойкие покрытия для защиты изделий из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S3. С. 25–27. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s3-25-27.
7. Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Платонов М.М., Юрков Г.Ю. Обзор композиционных материалов, сочетающих звукозащитные и радиозащитные свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-60-67.
8. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Комарова О.А., Гуняева А.Г. Конструкционные углепластики, модифицированные наночастицами // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 277–286.
9. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. Композиционные термопластичные материалы и пенополиимиды // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2013. №11. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2020).
10. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2015. №11. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-5-5.
11. Головкин Г.С. Регулирование механических свойств ПКМ методами целенаправленного формирования межфазной зоны // *Полимерные материалы*. 2009. №11. С. 26–28.
12. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Перфилова Д.Н. Влияние климатических факторов на свойства углепластика на полифениленсульфидном связующем // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2015. №1. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-10-10.

13. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Исследование свойств углепластика на полифениленсульфидном связующем после ускоренных и натуральных климатических испытаний // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №3 (42). С. 66–72. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-66-72.
14. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы на их основе. СПб.: Профессия, 2006. С. 33–346.
15. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. науч.-информ. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
16. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
17. Николаев А.Ф. Термостойкие полимеры. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1988. С. 3–11.
18. Головкин Г.С. Технологические свойства термопластичных связующих для армированных пластиков // *Пластические массы*. 2005. №1. С. 35–40.
19. Мажирын П.Ю. Полифениленсульфид в авиастроении // *Полимерные материалы*. 2003. №2. С. 22–24.
20. Li J. Effect of silane coupling agent on the tensile properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyimide // *Composites A: Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2010. Vol. 49. P. 337–340.
21. Тростянская Е.Б., Степанова М.И., Рассохин Г.И. Теплостойкие линейные полимеры. Ростов н/Д: РГАСХМ, 2002. С. 3–22.
22. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // *Редкие земли*. 2014. №3. С. 8–13.
23. 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.
24. Лазарева Т.К., Ермакин С.Н., Костягина В.А. Проблемы создания композиционных материалов на основе конструкционных термопластов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2010. Т. 24. №4. С. 58–63.
25. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // *Все материалы*. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
26. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. СПб.: Профессия, 2011. С. 545–549.
27. Jones Fr. A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2010. Vol. 24. No. 1. P. 171–202.
28. Drzal L., Raghavendran V. Adhesion of thermoplastic matrices to carbon fibers: effect of polymer molecular weight and fiber surface chemistry // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2003. Vol. 16. P. 21–30.
29. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Дыкун М.И. Аппретирование углеродных волокон-наполнителей термопластичных карбопластиков // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн*. 2014. №10. Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-10-3-3.
30. Thostenson E.T., Chou T.-W. Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002. Vol. 35. P. L77–L80.
31. Chuang L., Chu N.-J. Effect of polyamic acids on interfacial shear strength in carbon fiber/aromatic thermoplastics // *Journal of Applied Polymer Science*. 1990. Vol. 41. P. 373–382.
32. Сорокин А.Е., Петрова Г.Н. Замасливатели и аппреты в процессах «жидкофазной» модификации поверхности угле- и стекловолоконистых наполнителей при производстве конструкционных материалов. Обзор // *Химическая технология*. 2019. Т. 20. №6. С. 257–264. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-6-257-264.
33. Сорокин А.Е., Петрова Г.Н., Донских И.Н. Химическая и электрохимическая обработка в процессах «жидкофазной» модификации поверхности угле- и стекловолоконистых при производстве конструкционных материалов (Обзор) // *Химическая технология*. 2019. Т. 20. №7. С. 316–323. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20-7-316-323.
34. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.

УДК 621.792.053

В.И. Постнов¹, М.В. Постнова¹, А.А. Баранников¹, Е.А. Вешкин¹

ВРЕМЕННЫЕ СЛОИСТЫЕ СТОППЕРЫ: МАТЕРИАЛЫ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-32-41

Во время эксплуатации самолета на его поверхности часто появляются дефекты и повреждения, которые при дальнейшем использовании планера могут привести к его поломке. Поэтому в условиях аэродрома проводят оперативный ремонт таких дефектов, который позволяет повысить работоспособность и долговечность конструкции. В статье представлен сравнительный анализ фольг с липким слоем (ФЛС), изготовленных из разных композиций алюминиевых сплавов и клея. Приведены их адгезионные и прочностные характеристики, а также влияние стопперов из ФЛС на скорость роста усталостных трещин в алюминиевых обшивках авиационной техники.

Ключевые слова: фольгоплен, временный ремонт, вибронатрузки, временный слоистый стоппер, адгезия, алюминиевая лента.

V.I. Postnov¹, M.V. Postnova¹, A.A. Barannikov¹, E.A. Veshkin¹

TEMPORARY LAMINATED STOPPERS: MATERIALS, PROPERTIES, APPLICATION

During plane operation on a glider surface often there are defects and damages which at the further operation can lead to breakage, therefore in the conditions of aerodrome carry operative out repairs of such defects, allowing to raise functionability and durability of a design. In activity comparative analysis FSL of the aluminium alloys made of different compositions and glue is presented. Their comparative adhesive characteristics are resulted.

Are resulted their comparative adhesive and прочностные characteristics, and as agency of stoppers from FSL on growth rate of fatigue cracks in aluminium sheetings of an aeronautics.

Keywords: aluminum foul tape, temporary repair, vibrating loadings, the temporary laminated stopper, adhesion, aluminium tape.

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 самолетостроении за последнее время появилось много новых конструкционных материалов, как металлических, так и полимерных [1–4]. Эти материалы активно применяют для изготовления различного рода конструкций и изделий, во время эксплуатации которых возникает необходимость их оперативного временного ремонта. Современные технологии ремонта авиационной техники постоянно развиваются и в данной связи появляется необходимость создания новых, более совершенных клеящих материалов, которые позволяли бы проводить ремонтные работы в условиях эксплуатирующих организаций [5, 6]. С середины 1990-х гг. на зарубежной авиационной технике впервые для ремонта мелких повреждений тонкостенных панелей и обшивки самолета были применены клейкие ленты на алюминиевой основе. Такой ремонт позволяет замедлять скорость роста трещин, что увеличивает время эксплуатации планера на 40–100 летных часов [7].

Цель работы – разработка технологии установки временных слоистых стопперов (ВСС) из алюминиевой фольги с липким слоем (ФЛС) для оперативного ремонта панелей.

Проведенные во ФГУП «ВИАМ» [8–10] исследования по данному вопросу позволили выбрать сырье и компоненты для изготовления фольги с липким слоем, отработать технологию нанесения клеевого слоя на алюминиевую фольгу, гарантирующего сохранение его адгезионных и технологических свойств не менее чем на 12 мес со дня изготовления.

Материалы и методы

Исследованные образцы ФЛС представляют собой фольгу из алюминиевого сплава АМг-2М толщиной от 0,06 до 0,08 мм с нанесенным на нее слоем клея ВКЛ-3 [11–13]. При разработке технологии наклейки ФЛС на зоны повреждений в качестве критерия оценки способа подготовки поверхностей образца обшивки и соединения выбрана величина адгезии (сила сцепления) клеевого слоя к поверхности ремонтируемого элемента. отработка технологии подготовки образцов листов из сплава Д16ч.-АТ (в состоянии поставки; анодированные листы; листы, обработанные шлифовальной шкуркой; листы со штатным покрытием) заключалась в обезжиривании поверхности ремонтируемого образца различными растворителями (изопропиловым спиртом, нефрасом с антистатической присадкой «Сигбол» и ацетоном). При проведении исследований по оценке адгезионных свойств ФЛС с подготовленными различными способами поверхностями использованы следующие композиции фольги с липким слоем:

- фольга АМг2М + клей ВКЛ-3 (ВИАМ);
- фольга А-7М + акриловый клей АК-403-23 (ООО «Универсалпром»);
- импортный фольгоплен (фирма MINNESOTA).

Оценка адгезии ФЛС проводилась на установке, где прижимное усилие на единицу длины контакта склеиваемых материалов регулировалось в пределах от 0 до 0,3 Н/м перемещением груза на рычаге.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены результаты испытаний ФЛС (фольги с липким слоем (ВИАМ)) в контакте с образцом из сплава Д16ч.-АТ с различным состоянием его поверхности. Во всех случаях усилие прижима ФЛС к поверхности образца составляло 0,1 Н/м.

Таблица 1

**Результаты измерения силы сцепления ФЛС (ВИАМ)
в зависимости от вида подготовки поверхности листа из сплава Д16ч.-АТ
в различном состоянии и от длительности прижима**

Состояние поверхности листа	Обработка растворителем	Сила сцепления, Н/м, при длительности прижима, с		
		1	5	10
С плакированным слоем	Изопропиловый спирт	265	395	445
	Нефрас	320	340	430
	Ацетон	355	400	445
С покрытием Ан.окс.хр	Без растворителя	1185	–	1390
	Изопропиловый спирт	1120	1310	1175
	Нефрас	860	1275	1410
	Ацетон	1045	1200	1310
С плакированным слоем, обработанным шлифовальной шкуркой №25	Без растворителя	280	480	360
	Изопропиловый спирт	670	720	875
	Нефрас	330	445	510
	Ацетон	310	650	845
С нанесением штатного лакокрасочного покрытия (ЛКП)	Ацетон	–	350	–
	Ацетон (после зашкуривания)	–	630	–

Анализ полученных данных показал: покрытие Ан.окс.хр листов из сплава Д16ч.-АТ является наилучшим видом подготовки поверхности перед нанесением на нее ФЛС; возрастание длительности прижима ФЛС к листам из сплава Д16ч.-АТ приводит к увеличению силы сцепления их между собой.

В табл. 2 приведены результаты испытаний ФЛС (ВИАМ) в контакте с образцом из листа сплава Д16ч.-АТ с плакированным слоем, обработанным шлифовальной шкуркой. Во всех случаях листы обработаны ацетоном.

Таблица 2

**Результаты измерения силы сцепления ФЛС (ВИАМ)
в зависимости от усилия прижима к поверхности листа из сплава Д16ч.-АТ**

Состояние поверхности листа	Длительность прижима, с	Усилие прижима, Н/м	Сила сцепления, Н/м
С плакированным слоем, обработанным шлифовальной шкуркой №25	1	0	795
		0,1	730
		0,15	895
		0,3	1270
	5	0	810
		0,05	735
		0,1	905
		0,15	1040
		0,3	1040

Результаты испытаний показали, что усилие прижима ФЛС к образцу из сплава Д16ч.-АТ в значительно большей степени сказывается на силе сцепления их между собой, чем даже длительность их контакта.

Аналогичные испытания проведены для ФЛС (фольга А-7М + акриловый клей АК-403-23 (ООО «Универсалпром»)) и фольгоплен (фирма MINNESOTA) в контакте с листом из сплава Д16ч.-АТ с различным состоянием его поверхности (табл. 3 и 4) и при усилении прижима во всех случаях Н/м.

Таблица 3

**Результаты измерения силы сцепления ФЛС (ООО «Универсалпром»)
в зависимости от длительности прижима к поверхности листа из сплава Д16ч.-АТ**

Состояние поверхности листа	Обработка растворителем	Сила сцепления, Н/м, при длительности прижима, с	
		1	5
С обработкой шлифовальной шкуркой	Без растворителя	560	720
	Изопропиловый спирт	605	715
	Нефрас	545	630
	Ацетон	580	750
С покрытием Ан.окс.хр.	Без растворителя	650	1010
	Изопропиловый спирт	700	960
	Нефрас	610	865
	Ацетон	730	765
С нанесением штатного ЛКП	Нефрас	600	785

При исследовании адгезии клеевого слоя ФЛС к ремонтируемой поверхности получены значения силы сцепления для различных сочетаний: состояния поверхности,

способов ее обработки, наклейки и марки примененной ФЛС. Наиболее высокую адгезию к ремонтируемой поверхности показали образцы ФЛС, изготовленные в ВИАМ с клеем ВКЛ-3 толщиной от 30 до 80 мкм. Значения силы сцепления этой композиции в зависимости от состояния поверхности, на которую она приклеивалась, составили от 450 Н/м (лист из сплава Д16ч.-АТ в состоянии поставки) до 1400 Н/м (лист из сплава Д16ч.-АТ с покрытием Ан.окс.хр), что на 20–40% превышает аналогичные значения для клейких лент производства фирмы MINNESOTA и на 20–80% – значения липкости фольгоплен, изготовленного ООО «Универсалпром». Следует также отметить, что наибольшей адгезией обладает фольга с липким слоем к поверхности с анодным покрытием.

Таблица 4

**Результаты измерения силы сцепления ФЛС (фирма MINNESOTA)
в зависимости от длительности прижима к поверхности листа из сплава Д16ч.-АТ**

Состояние поверхности листа	Обработка растворителем	Сила сцепления, Н/м, при длительности прижима, с	
		1	5
С обработкой шлифовальной шкуркой	Изопропиловый спирт	785	835
	Нефрас	520	715
	Ацетон	660	730
С покрытием Ан.окс.хр.	Изопропиловый спирт	980	1000
С нанесением штатного ЛКП	Нефрас	330	505

Для оценки механических свойств системы «ФЛС–обшивка из листа сплава Д16ч.-АТ» в качестве обезжиривающей жидкости выбран нефрас. Для испытаний использованы следующие состояния поверхности алюминиевого листа: состояние поставки, с анодированной поверхностью (Ан.окс.хр), с обработкой шлифовальной шкуркой №25, с нанесением штатного ЛКП.

Обезжиривание подготовленной поверхности листа из алюминиевого сплава проводили по следующей схеме: салфеткой, смоченной нефрасом, протирали место наложения ФЛС, затем чистой салфеткой насухо протирали это место и выдерживали перед наклейкой в течение 8–10 мин.

Образцы системы «ФЛС–обшивка из листа сплава Д16ч.-АТ» изготавливали, применяя следующие композиции:

- ФЛС (ВИАМ) – алюминиевая фольга + клей ВКЛ-3 толщиной 40–50 и 20–30 мкм;
- ФЛС (ООО «Универсалпром») – алюминиевая фольга + акриловый клей АК-403-23 толщиной 10 и 60 мкм;
- импортный фольгоплен (фирма MINNESOTA) с толщиной клеевого слоя 100 мкм.

Испытания по определению характеристик сдвига и отрыва проводили на разрывной машине с погрешностью измерения, не превышающей 1% от измеряемой величины. Скорость перемещения активного захвата 50 мм/мин.

Образцы для испытаний на отрыв изготавливали согласно ГОСТ 21981–76, а для испытаний на сдвиг – согласно ГОСТ 14759–69. Все образцы представляли собой полосу из алюминиевого сплава Д16ч.-АТ толщиной 1,5 мм, на которую наклеивали ФЛС. Для увеличения контакта клеевого слоя с поверхностью листа фольгу прикатавали резиновым валиком с усилием прижима 0,4 Н/м. Результаты испытаний приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

**Результаты испытаний образцов системы
«ФЛС–обшивка из листа сплава Д16ч.-АТ» на отрыв**

Состояние поверхности листа	Усилие отслаивания образцов, Н/м, при толщине клеевого слоя, мкм			
	ФЛС (ВИАМ)		ФЛС («Универсалпром»)	
	40–50	20–30	60	10
Состояние поставки	0,1,0	–	0,063	0,03
С покрытием Ан.окс.хр	0,068	0,055	0,083	0,055
С покрытием Ан.окс.хр и обработкой нефрасом	0,07	0,065	0,079	0,057
С нанесением штатного ЛКП	0,095	–	0,057	–
С обработкой шлифовальной шкуркой	0,051	–	0,059	0,042

Таблица 6

**Результаты испытаний образцов системы
«ФЛС–обшивка из листа сплава Д16ч.-АТ» на сдвиг**

Состояние поверхности листа	Прочность образцов при сдвиге, МПа, при толщине клеевого слоя, мкм				
	ФЛС (ВИАМ)		ФЛС («Универсалпром»)		ФЛС (MINNESOTA)
	40–50	20–30	60	10	100
Состояние поставки	0,72	–	0,39	0,59	–
С покрытием Ан.окс.хр	0,58	0,42	0,46	0,62	0,6
С покрытием Ан.окс.хр и обработкой нефрасом	0,82	0,41	0,48	0,56	–
С обработкой шлифовальной шкуркой	0,42	–	0,41	0,45	0,44
С нанесением штатного ЛКП	0,58	–	0,41	0,59	–

Анализ результатов испытаний, приведенных в табл. 5 и 6, позволяет сделать вывод, что ФЛС, разработанные в ВИАМ, имеют более высокие характеристики на отрыв и сдвиг по сравнению с фольгопленами, изготовленными ООО «Универсалпром», и находятся на одном уровне с характеристиками клейких лент зарубежного производства.

Так как ремонтные работы авиационных конструкций обычно происходят в условиях аэродромного базирования воздушных судов (ВС), то были проведены исследования влияния температурных условий установки ФЛС на их адгезивные свойства к ремонтируемым обшивкам. Влияние температуры приклеивания ФЛС на ремонтируемую поверхность на адгезионные свойства клеевого слоя оценивали путем определения прочности при сдвиге. Состояние поверхности листа из сплава Д16ч.-АТ выбрано в двух вариантах: с обработкой поверхности шлифовальной шкуркой и с нанесением штатного ЛКП. Обработку поверхности проводили нефрасом и перед склеиванием с ФЛС делали выдержку 15–20 мин. Для обеспечения необходимых температур при испытаниях использовали промышленный холодильник с диапазоном рабочих температур от -15 до +10 °С. Полоски ФЛС помещали в холодильник не менее чем за 20 мин до склеивания. Для сохранения постоянной температуры в ходе испытаний каждый образец укладывали в футляр из пенопласта, который помещали в холодильную камеру не менее чем на 1 ч.

Толщина клеевого слоя ФЛС (ВИАМ) составила 20–30 мкм, а ФЛС, изготовленных ООО «Универсалпром», 10 мкм. В табл. 7 представлены результаты испытаний образцов системы «ФЛС–обшивка из листа сплава Д16ч.-АТ» на сдвиг при температурах их склеивания и испытаний.

Таблица 7

**Результаты испытаний образцов системы
«ФЛС–обшивка» из листа сплава Д16ч.-АТ» на сдвиг**

Состояние поверхности листа	Клеевой слой	Прочность при сдвиге, МПа, при температуре склеивания и испытания, °С					
		-15	-10	-5	0	+5	+10
С обработкой шлифовальной шкуркой	ФЛС (ВИАМ)	0,97	0,66	1,03	0,71	0,58	0,47
	ФЛС («Универсалпром»)	0,91	0,59	0,90	0,80	0,61	0,48
С нанесением штатного ЛКП	ФЛС (ВИАМ)	0,98	0,90	1,08	0,86	0,60	0,57
	ФЛС («Универсалпром»)	1,06	0,59	1,02	1,11	0,75	0,44

В табл. 8 представлены результаты испытаний образцов системы «ФЛС–обшивка из листа сплава Д16ч.-АТ» на сдвиг при температуре 20 °С после склеивания при температурах от -15 до +20 °С. Из представленных результатов видно: отрицательные температуры при наклеивании ФЛС на ремонтируемую поверхность приводят к значительному разбросу значений прочности при сдвиге; нет закономерностей по изменению прочности при сдвиге от температуры наклеивания ФЛС.

Таблица 8

**Результаты испытаний образцов системы
«ФЛС–обшивка из листа сплава Д16ч.-АТ» на сдвиг при температуре 20 °С**

Состояние поверхности листа	Клеевой слой	Прочность при сдвиге, МПа, при температуре склеивания, °С						
		-15	-10	-5	0	+5	+10	+20
С обработкой шлифовальной шкуркой	ФЛС (ВИАМ)	0,17	0,22	0,22	0,27	0,48	0,21	0,23
	ФЛС («Универсалпром»)	0,27	0,30	0,28	0,39	0,34	0,34	0,45
С нанесением штатного ЛКП	ФЛС (ВИАМ)	0,18	0,20	0,23	0,26	0,43	0,27	0,23
	ФЛС («Универсалпром»)	0,27	0,25	0,26	0,42	0,30	0,32	0,35

Из работы [7] известно, что акустические воздействия на конструктивные элементы ВС из алюминиевых сплавов могут привести к их разрушению в результате развития усталостных трещин. Применение ФЛС в данных конструкциях способствует снижению уровня напряжений в них при эксплуатации [14, 15]. Для изучения влияния наклеенных ФЛС на уровень акустических нагрузок на обшивки из сплава Д16ч.-АТ размером 250×140 мм проведены испытания на установке, схема которой показана на рисунке.

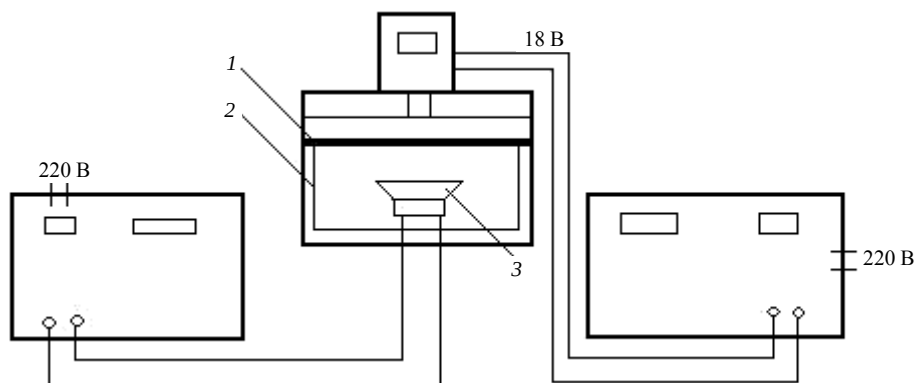


Схема установки для измерения шумоизоляции образцов с ФЛС

Образец 1 крепили по контуру на звуковой камере 2, в которой расположен источник звукового давления 3. Звуковое давление в камере при частоте $f=65$ Гц составляло 96 дБ, а свыше 65 Гц: 106 дБ. Испытания проводили следующим образом. Сначала определяли уровень звукового давления без установленного образца (L) по всем активным полосам среднегеометрических частот от 65 до 8000 Гц. Затем измеряли уровни звукового давления после каждой пластины на тех же частотах ($L_{\text{изм}}$). Шумопоглощение (ΔL) образцов определяли из значений разности: $\Delta L = L - L_{\text{изм}}$. Результаты измерений уровней звукового давления и полученные значения шумопоглощения представлены в табл. 9.

Таблица 9

Уровни звукового давления и значения шумопоглощения образцов

Тип образца	Наименование показателей	Среднегеометрические частоты октавных полос, Гц			
		65	250	500	8000
Д16ч.-АТ	Уровень звукового давления перед пластиной L , дБ	96	106		
Д16ч.-АТ с ФЛС					
Д16ч.-АТ	Уровень звукового давления за пластиной $L_{\text{изм}}$, дБ	89	104,5	102	78
Д16ч.-АТ с ФЛС		87	103	99,4	83
Д16ч.-АТ	Шумопоглощение L , дБ	7	0,5	3	27
Д16ч.-АТ с ФЛС		9	2	5,6	28

Полученные результаты показали, что наклейка ФЛС на испытываемый образец снижает уровень звукового давления во всем диапазоне среднегеометрических частот.

Влияние ВСС на долговечность и скорость развития трещины усталости (СРТУ) оценивали на образцах, согласно ОСТ 1.90268–77, из листа алюминиевого сплава Д16ч.-АТ толщиной 1,2 мм. Образец для наклеивания ФЛС подготавливали путем обработки поверхности нефрасом. Испытания проводили при напряжении $\sigma_b=100$ МПа и коэффициенте асимметрии $R=0,1$, частота нагружения составляла $f=10$ Гц, а длина исходной трещины $2l=10$ мм. Результаты испытаний образцов на долговечность приведены в табл. 10.

Таблица 10

Результаты испытаний образцов на долговечность

Тип образца	Начало роста трещины N_0 , кцикл	Разрушение образца N_p , кцикл
Д16ч.-АТ	27,6	65,3
Д16ч.-АТ с ВСС из одного слоя ФЛС («Универсалпром»)	41,6	76,9
Д16ч.-АТ с ВСС из трех слоев ФЛС (ВИАМ)	35,6	92

В табл. 11 представлены результаты оценки по СРТУ исходного образца и образцов с установленными стопперами.

Таблица 11

Результаты оценки по СРТУ различных образцов

Тип образца	СРТУ: $d(2l)/dN$, мм/кцикл, при ΔK , кг/мм ^{3/2}			
	40	50	60	75
Д16ч.-АТ	0,2	0,6	1,2	3,7
Д16ч.-АТ с ВСС из одного слоя ФЛС («Универсалпром»)	0,03	0,5	1,0	2,4
Д16ч.-АТ с ВСС из трех слоев ФЛС (ВИАМ)	0,15	0,4	0,8	1,7

Из приведенных результатов (табл. 10 и 11) видно: установка ВСС на образец с исходным дефектом дает преимущество как по числу циклов до разрушения, так и по величине скорости роста усталостной трещины; установка стоппера в виде трех слоев ФЛС приводит к значительному снижению СРТУ и увеличению числа циклов до разрушения. Так, для исходных образцов – $N_p=65400$ циклов, для образцов с одним слоем ФЛС – $N_p=76900$ циклов, а для образцов с тремя слоями ФЛС – $N_p=92000$ циклов. Аналогичную картину наблюдали и при оценке СРТУ. При размахе коэффициента интенсивности напряжений $\Delta K=60$ кг/мм^{3/2} СРТУ для исходных образцов составила $d(2l)/dN=1,2$ мм/кцикл; для образцов с одним слоем ФЛС: $d(2l)/dN=1,0$ мм/кцикл, а для образцов с тремя слоями ФЛС: $d(2l)/dN=0,8$ мм/кцикл. Проведенные испытания подтвердили положительное влияние структуры ВСС на СРТУ образцов из сплава Д16ч.-АТ с трещиной. Установка ВСС тормозит процесс начавшегося разрушения в обшивках конструктивных элементов ВС.

Для практического использования ФЛС в виде ВСС при восстановлении временной несущей способности конструктивных элементов ВС с зонами разрушения (трещинами, проколами и т. п.) необходимо рассчитать конструкции стоппера. За основу расчета конструкции ВСС для повышения их долговечности в возможных пределах взято следующее: для эффективной работы слоев ФЛС над трещиной обшивки (либо другим повреждением) при ее растяжении усилие сдвига клеевого соединения стоппера с обшивкой должно быть равно усилию разрыва слоев стоппера. Для предотвращения пластического деформирования стоппера над трещиной напряжения в этом месте должны быть менее предела текучести однородных материалов стоппера с количеством слоев n .

Условие равновесия усилия сдвига и растяжения в последнем случае запишется следующим образом: $P=B \cdot l \cdot \tau_{сдв}=n \cdot S \cdot \sigma_{0,2} \cdot B$, откуда длина l перекрытия трещины стоппером – половина ширины стоппера: $l = \frac{n \cdot S \cdot \sigma_{0,2}}{\tau_{сдв}}$, где B – длина стоппера; l – половина шири-

ны стоппера, мм; $\tau_{сдв}$ – предел прочности при сдвиге клеевого соединения стоппера с обшивкой, МПа; n – количество однородных слоев стоппера; S – толщина стоппера, мм; $\sigma_{0,2}$ – предел текучести металлической ленты (основы ФЛС), МПа.

Заключения

Проведенные исследования по оценке адгезионных и прочностных свойств системы «ВСС–обшивка» позволили разработать технологический процесс их установки на зоны повреждения обшивок одинарной кривизны, при котором необходимо:

- определить границы повреждения, очертить зону обработки, отступая от границы на 80–100 мм;
- очистить от грязи и обезжирить зону обработки хлопчатобумажной салфеткой, смоченной нефрасом С2-80/120 с антистатической присадкой «Сигбол»;
- осмотреть место повреждения, уточнить границы повреждения;
- выровнять неровности, скруглить острые углы повреждений шлифовальной шкуркой, очистить зону обработки от отходов и обезжирить нефрасом, выдержать до установки ФЛС 15–20 мин;
- изготовить из плотной бумаги шаблон по контуру заготовки, отступая от края 10 мм, вырезать по шаблону заготовки ФЛС;
- уложить заготовку ФЛС на поврежденную зону и прикатать ее резиновым валиком; перед укладкой последующего слоя ФЛС предыдущий слой обезжирить нефрасом (с количеством слоев до четырех); последний слой должен перекрывать торцы ранее уложенных слоев на 8–10 мм.

Данная технология ремонта с установкой ВСС позволяет техническим экипажам воздушных судов применять ФЛС в зонах различных дефектов на конструктивных элементах авиационной техники (царапин разной глубины, потертостей обшивок и ЛКП, прочеканки обшивок от контакта с агрегатами механизации крыла и вмятин разной глубины, трещин обшивок из сплава Д16ч.-АТ докритических величин, проколов, единичных повреждений заклепок, пробоин). Как показали результаты эксплуатации самолетов Ан-124-100, применение временных слоистых стопперов на основе ФЛС позволило увеличить время эксплуатации панелей с трещиной с 40 до 100 летних часов. Применение стопперов в виде органо- и стеклоткани на термореактивном клее в сочетании с ФЛС обеспечило увеличение ресурса панелей с трещиной до 120 летних часов. Следует также отметить, что применение ВСС является наиболее дешевым и эффективным способом снижения СРТУ в обшивках и каркасах с усталостными трещинами.

Полученные в ходе исследований результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшего развития данного направления в ремонтных технологиях авиационной техники путем совершенствования клеевых составов, способов подготовки ремонтируемой поверхности под наклейку ФЛС.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. №2. С. 41–46.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Подживотов Н.Ю., Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ерасов В.С., Серебренникова Н.Ю., Абдуллин М.Р., Лимонин М.В. Слоистые металлополимерные материалы в элементах конструкции воздушных судов // Перспективные материалы. 2016. №10. С. 5–19.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Жадова Н.С., Тюменева Т.Ю., Шарова И.А., Лукина Н.Ф. Перспективные технологии для временного оперативного ремонта авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 67–70.
6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
7. Каблов Е.Н., Минаков В.Т., Постнов В.И., Казаков И.А., Железина Г.Ф. Временные стопперы для повышения межремонтного ресурса обшивок самолета // Авиационные материалы и технологии. 2002. Вып.: Ремонтные технологии в авиастроении. С. 31–34.
8. Железина Г.Ф., Гуляев И.Н., Казаков И.А., Постнов В.И., Яппаров В.М., Ильин В.А. Опыт применения слоистых металлоорганопластиков (АЛОРов) для ремонта обшивок планера самолета Ан-124 // Авиационные материалы и технологии. 2002. Вып.: Ремонтные технологии в авиастроении. С. 54–57.
9. Илющенко С.Ф., Шмагин И.В. Применение самоклеящейся алюминиевой фольги в конструкциях самолета // Авиационная промышленность. 1983. №10. С. 73–75.
10. Тюменева Т.Ю., Жадова Н.С., Лукина Н.Ф. Разработка ФГУП «ВИАМ» в области клеев резинотехнического назначения и самоклеящихся материалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №7. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.12.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-4-4.

11. Клеевая композиция и самоклеящийся материал, содержащий ее: пат. 2266941 Рос. Федерация. №2003134176/04; заявл. 26.11.03; опубл. 27.12.05.
12. Лукина Н.Ф., Петрова А.П., Мухаметов Р.Р., Когтёнков А.С. Новые разработки в области клеящих материалов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 452–459. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-452-459.
13. Колобова З.Н., Павловская Т.Г., Аниховская Л.И., Каримова С.А. Разработка способов подготовки поверхности при ремонте клееных конструкций из алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2002. Вып.: Ремонтные технологии в авиастроении. С. 73–76.
14. Лукина Н.Ф., Петрова А.П., Котова Е.В. Термостойкие клеи для изделий авиакосмической техники // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №3. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.12.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-36-6.
15. Жадова Н.С., Лукина Н.Ф., Тюменева Т.Ю. Самоклеящиеся материалы для временного оперативного ремонта внешней поверхности изделий авиационной техники // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. №6. С. 2–4.

УДК 66.017

О.Ю. Сорокин¹, Б.Ю. Кузнецов¹, Ю.В. Лунегова¹, В.С. Ерасов¹

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРОЙ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-42-53

Рассмотрены различные конструкционные высокотемпературные материалы с рабочей температурой не менее 1200 °С, их основные свойства, методы получения, возможности применения в конструкции газотурбинного двигателя. Показано, что к перспективным материалам следует отнести композиционные материалы с многослойной структурой типа «керамика/углеродный материал», «керамика/керамика» и «керамика/металл».

Заметное влияние на прочностные свойства оказывают толщина слоев с высоким и низким модулями упругости, их отношение и взаимное расположение. Данные материалы характеризуются квазипластичным характером разрушения и более высокой трещиностойкостью по сравнению с дисперсно-упрочненными композиционными материалами.

Ключевые слова: керамика, композиционные материалы, многослойная структура, трещиностойкость, квазипластичный характер разрушения, прочность, окисление.

O.Yu. Sorokin¹, B.Yu. Kuznetsov¹, Yu.V. Lunegova¹, V.S. Erasov¹

HIGH-TEMPERATURE COMPOSITES WITH A MULTI-LAYERED STRUCTURE (review)

Properties, processing techniques and possible applications in «hot sections» of gas turbine engine of different structural high-temperature materials with an operating temperature higher than 1200 °C are highlighted. Composites with a multi-layered structure based on «ceramic/carbon», «ceramic/ceramic», «ceramic/metal» systems have demonstrated to be promising materials. Layer widths with low/high Young modules, their ratio and arrangement have a significant impact on the strength parameters. High-temperature composites with a multi-layered structure can have a «graceful failure» mode and higher toughness as compared to particle reinforced ceramic composites.

Keywords: ceramic, composite materials, multi-layered structure, toughness, graceful fracture mode, strength, 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

Высокотемпературные материалы в настоящее время находят все большее применение в различных отраслях промышленности – энергетике, авиационно-космической, автомобильной и др. Однако в зависимости от их использования требования к данным материалам значительно отличаются. В данной статье рассмотрены перспективные конструкционные материалы авиационного назначения.

Для повышения КПД газотурбинных двигателей (ГТД) нового поколения требуются высокотемпературные материалы, обладающие балансом свойств – жаростойкостью, жаропрочностью, трещиностойкостью, высоким сопротивлением ползучести и др. [1, 2].

Современные жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) достигли своего температурного предела: $\sim 1200^\circ\text{C}$. Дальнейшее легирование ЖНС, применение еще более сложной системы охлаждения не позволяют существенно повысить максимальную рабочую температуру деталей горячего тракта ГТД [3–6]. В связи с этим повышение рабочей температуры наиболее теплонагруженных узлов и деталей турбины ГТД, камеры сгорания возможно за счет применения более высокотемпературных материалов [7–9].

Компанией General Electric (США) впервые была продемонстрирована возможность изготовления прототипа рабочей лопатки на основе сплава системы Nb–Si, полученной литьем по выплавляемым моделям [10]. В результате выполнения ряда европейских проектов (Ultmat, 2004–2008 гг.; Nysop, 2010–2014 гг.; Siltrans, 2009–2013 гг.) показано изготовление и других теплонагруженных деталей ГТД на основе тугоплавких металлов [11–13]. В частности, методом инъекционного литья порошковых гранул состава, % (атомн.): Nb–20Si–23Ti–6Al–3Cr–4Hf, с последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП) получены прототипы сектора турбины высокого давления (ТВД). Методом жидкофазного силицирования под давлением пористого каркаса из молибдена были получены статорные лопатки и другие высокотемпературные изделия.

Начиная с 2013 г. (с периодичностью один раз в три года) специально проводятся конференции Beyond Nickel-Based Superalloys (Bad Berneck, Германия, 2013 г.; Cambridge, Великобритания, 2016 г.; Nara, Япония, 2019 г.), на которых заслушиваются доклады, посвященные разработке перспективных высокотемпературных материалов для изготовления наиболее теплонагруженных деталей ГТД – в частности, жаропрочных сплавов на кобальтовой основе, на основе систем Mo–Si–B, Nb–Si и др. Отдельная сессия на конференции выделена для обсуждения относительно нового направления, а именно создания высокоэнтропийных сплавов. Более подробную информацию по данным сплавам можно найти в работах [14, 15].

Следует отметить, что легирование сплавов на основе тугоплавких металлов кремнием, бором и другими элементами заметно повышает их жаростойкость. Однако длительный ресурс работы (в течение нескольких тысяч часов) при высоких температурах в условиях длительного воздействия продуктов сгорания топлива (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O и др.) может быть достигнут только в случае разработки специальных антиокислительных покрытий, обладающих также высокой стойкостью к резким теплосменам, попаданию посторонних предметов, фазовой и химической стабильностью, необходимой химической стойкостью к присутствующим в газе частицам серы, ванадия, кальций-магний-алюмо-силикатам (CMAS) и рядом других свойств [16].

Важно подчеркнуть, что при удовлетворительной жаростойкости сплавы на основе системы Mo–Si–B с покрытием обладают пока недостаточной трещиностойкостью, и, напротив, при удовлетворительной трещиностойкости сплавы на основе системы Nb–Si с современными антиокислительными покрытиями обладают, в частности, недостаточной жаростойкостью для их применения в ГТД.

Керамические материалы, прежде всего на основе SiC, Si_3N_4 , MoSi_2 , обладают высоким сопротивлением окислению и жаропрочностью при температуре $>1200^\circ\text{C}$, однако вследствие низких значений коэффициента интенсивности напряжений на уровне $K_{Ic} = 3\text{--}9 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ не обеспечивают достаточную надежность деталей и сборочных единиц ГТД [17–19]. По некоторым оценкам, для наиболее теплонагруженных статических деталей ГТД значение K_{Ic} должно составлять не менее $15 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$, а для роторных деталей – не менее $20 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ [17, 20]. Одним из возможных способов повышения трещиностойкости керамических материалов до требуемого уровня является армирование непрерывными керамическими волокнами с интерфазным покрытием,

которые обладают высоким уровнем физико-механических свойств – в частности, окислительной стойкостью, термохимической и термомеханической совместимостью с матричным материалом во всем диапазоне рабочих температур.

Ранее на стенде компании Pratt & Whitney (США) были успешно проведены термоциклические испытания образцов из керамического композиционного материала (ККМ) типа $\text{SiC}/(\text{MoSi}_2\text{--Si}_3\text{N}_4)$ с общим количеством $N=500$ циклов по режиму ($20\leftrightarrow 1500^\circ\text{C}$), показавшие перспективность изготовления на его основе секторов ТВД [21, 22].

В компании General Electric изготовлены сектора ТВД из композиционного материала типа SiC/SiC марки HiPerComp на основе высококачественного SiC -волокна, которые уже внедрены в конструкции ГТД семейства LEAP. В ГТД семейства GE9X из ККМ будут изготовлены жаровые трубы, сопловые аппараты, сектора ТВД, а для более перспективных ГТД – рабочие лопатки турбин низкого давления (ТНД) с защитным покрытием [23]. Таким образом, для применения ККМ типа SiC/SiC при температуре $>1200^\circ\text{C}$ в конструкции ГТД ключевым вопросом остается получение SiC -волокон с высоким уровнем физико-механических свойств в широком диапазоне температур, определяемое, в частности, низким содержанием в них кислорода [24].

При температуре $>1200^\circ\text{C}$ армирование керамической матрицы углеродными волокнами перспективно только для короткоресурсных изделий в случае защиты от окисления ККМ с помощью антиокислительных покрытий. Однако при более низких рабочих температурах возможно успешное внедрение и в конструкции ГТД, например в виде некоторых элементов выходного устройства и др. [25].

На основе ККМ с оксидной матрицей, армированной волокнами Al_2O_3 марки NextelTM 610, в аэрокосмическом центре DLR (Германия) были изготовлены и испытаны прототипы камеры сгорания, в которой максимальная рабочая температура достигала $\sim 1200^\circ\text{C}$ [26]. Дальнейшее повышение температуры, по-видимому, возможно в случае применения еще более высокотемпературных оксидных волокон с низкой скоростью ползучести и специального градиентного теплоизоляционного слоя (от англ. *friable graded insulation* – FGI) толщиной $\sim(3\text{--}4)$ мм на поверхности ККМ [27, 28].

Многослойные композиционные керамические материалы типа «керамика/углеродный материал» и «керамика/керамика»

Обзор научно-технической литературы показывает, что квазипластичное (нехрупкое) разрушение керамических материалов с рабочей температурой $>1200^\circ\text{C}$ может быть достигнуто не только в результате их армирования высококачественными непрерывными волокнами. Актуальность поиска альтернативных способов повышения трещиностойкости керамических материалов обусловлена еще и тем, что стоимость, например, SiC -волокон последнего (третьего) поколения с содержанием кислорода $<0,3\%$ (по массе) до сих пор высока и составляет несколько тысяч евро за 1 кг [29]. В связи с этим все большее распространение получают высокотемпературные композиционные материалы, изготовленные по более простым технологическим процессам и при использовании доступных и более дешевых сырьевых материалов.

Разработка высокотемпературных керамических материалов, обладающих одновременно высокой прочностью и трещиностойкостью, базируется на стремлении воспроизвести структуру природных объектов, таких, например, как раковины моллюсков, костная и зубная ткань, рыбная чешуя и др. Данные материалы имеют сложную иерархическую структуру, состоящую из мельчайших фибрилл/пластин, разделенных тонким пластичным/пористым слоем [30].

Под руководством В.В. Clegg в Кембриджском университете был разработан материал, состоящий из чередующихся карбидокремниевых слоев SiC толщиной 150–200 мкм и пористых графитовых слоев микронной толщины с более низким модулем упругости [31]. Порошковую смесь на основе SiC смешивали со спекающей добавкой бора и полимерным связующим, далее формировали тонкие слои, на которые затем напыляли слой коллоидного графита. Полученный пакет подвергали холодному прессованию с последующим пиролизом и свободным спеканием при $T=2040\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона. Из полученного многослойного SiC-материала была изготовлена сегментная камера сгорания высотой $h=250\text{ мм}$ с антиокислительным SiC-покрытием толщиной 120 мкм.

Испытания на трехточечный изгиб показали, что характер разрушения многослойного ККМ существенно отличается от характера разрушения, типичного для образцов из SiC-керамики. Поверхность разрушения многослойных образцов ККМ имеет четко выраженный «ступенчатый» излом. На начальном этапе испытания на изгиб зародившаяся в керамическом слое трещина имеет малый радиус кривизны вершины. Развитие такой «острой» трещины происходит до межфазной границы, где начинается локальное расслоение сдвигом. Подобное локальное расслоение можно геометрически моделировать как «затупление» вершины трещины, что вызывает падение концентрации напряжений и возможную остановку процесса разрушения на межфазной границе.

При дальнейшем повышении изгибного напряжения происходит отклонение траектории движения трещины вдоль межфазной границы, а это требует дополнительных затрат энергии на ее развитие и образование новых трещин в последующих слоях. Полученные в работе [32] результаты показали, что для многослойного ККМ на основе SiC наблюдаются практически четырехкратное увеличение значения K_{Ic} (с 3,6 до 15,0 МПа $\sqrt{\text{м}}$) и многократное увеличение удельной эффективной работы разрушения γ_F (с 28 до 4625 Дж/м²), по сравнению с соответствующими значениями, полученными на образцах из монолитной SiC-керамики.

Проведенные термоциклические испытания многослойных образцов ККМ размером 12×3×100 мм по режиму (5 мин нагрев↔5 мин охлаждение) и огневые испытания камеры сгорания (КС) в потоке продуктов сгорания топлива при $T_{\text{max}}=1523\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали, что материал не теряет своей прочности после 500 циклов. Сегменты КС из ККМ сохранили целостность после огневых испытаний в отличие от секторов КС, изготовленных из монолитной SiC-керамики [33]. Внешний вид камеры сгорания из многослойного SiC-материала приведен на рис. 1.



Рис. 1. Камера сгорания, изготовленная из SiC-материала с многослойной структурой

В табл. 1 приведены данные научно-технической литературы по свойствам многослойных ККМ на основе различных высокотемпературных соединений. Основными методами консолидации ККМ являются: метод горячего прессования (ГП), искрового

плазменного спекания (ИПС), свободного спекания и др. В качестве исходных порошков наиболее часто используют промышленно выпускаемые керамические порошки микронных (субмикронных) размеров. Основными методами формирования тонких керамических слоев являются: электрофоретическое осаждение, различные виды литья керамических масс (метод пленочного литья, литье замораживанием, гелевое литье) и др. Условия спекания ККМ с многослойной структурой аналогичны параметрам спекания монокристаллических керамических материалов схожего состава.

Важно отметить, что, несмотря на определенные ограничения, характерные для вышеприведенных методов спекания, образцы из ККМ с многослойной структурой могут быть получены не только в виде пластин, но и в виде более сложных профильных изделий (изогнутых сегментов с отверстиями, труб и т. д.).

Таблица 1

Свойства многослойных композиционных керамических материалов

Тип ККМ	Толщина слоев	Методы получения	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность, МПа**	Трещиностойкость, МПа√м	Источник
(HfC–SiC)/C	80 мкм (HfC–SiC); 15 мкм (C)	ГП, 1950 °C, 30 МПа	99% от теор. плотности	–	326±23	9,09±0,51 (1037±86)*	[34]
(ZrB ₂ –SiC)/C	300 мкм (ZrB ₂ –SiC); 30 мкм (C)	ГП, 1900 °C, 30 МПа	5,25	–	371±24	10,7±0,3	[35]
AlN/BN	130 мкм (AlN); 13 мкм (BN)	ГП, (1750–1850) °C, 30 МПа	3,1	1,0	387	9,1	[36]
Si ₃ N ₄ +SiC _{нк} /BN+Al ₂ O ₃	120 мкм (Si ₃ N ₄ +SiC _{нк}); 20 мкм (BN+Al ₂ O ₃)	ИПС, 1650°C, 22 МПа	3,18	–	600	3500*	[37]
Примечание. SiC _{нк} – нитевидные кристаллы SiC; ГП – метод горячего прессования; ИПС – метод искрового плазменного спекания.							
* Значение удельной эффективной работы разрушения γ_F , Дж/м ² .							
** Прочность при изгибе определена методом трехточечного изгиба.							

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что многослойные ККМ имеют широкий разброс значений коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} , однако в среднем они в $\sim(1,5–2,5)$ раза превышают соответствующие значения для монокристаллических керамик схожего состава. Значения γ_F возрастают в несколько десятков и даже сотен раз. Способствует повышению значения γ_F введение нитевидных кристаллов SiC в состав многослойных ККМ. Напротив, значения прочности при изгибе, как правило, на 15–40% меньше соответствующих значений для керамических образцов, не содержащих слоев на основе C, BN. Заметное влияние на прочностные свойства оказывают толщина слоев с высоким и низким модулями упругости, а также их отношение и взаимное расположение.

Авторами работы [38], в частности, установлено, что увеличение толщины и количества пористых углерод-керамических слоев приводит к более сложному механизму разрушения по сравнению с таковым для образцов из дисперсно-упрочненных ККМ. Исследовано также влияние толщины слоев на прочность образцов ККМ, микроструктура которых приведена на рис. 2. Установлено, что предел прочности при изгибе снижается с 410 до 250 МПа при увеличении толщины углеродкерамических слоев с 6 до 9 мкм. Из рис. 3 следует, что одновременно с изменением траектории распространения трещины наблюдается ее ветвление, что обеспечивает более высокое сопротивление процессу разрушения композиционного материала, по сравнению с дисперсно-упрочненным материалом аналогичного химического состава (выделенная область на рис. 3).

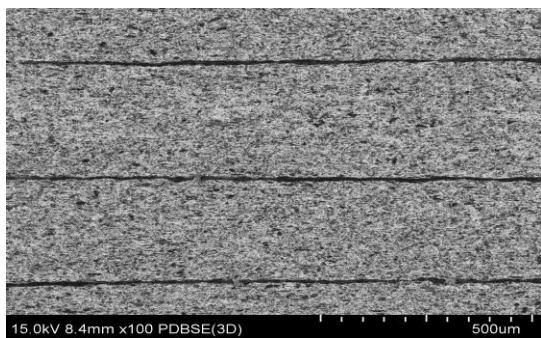


Рис. 2. Микроструктура образца многослойного ККМ



Рис. 3. Характер излома образца многослойного ККМ

В целом стоит отметить, что оптимальный баланс свойств «прочность–трещиностойкость» достигается при толщине керамических слоев $l_1=100\text{--}400$ мкм с высоким модулем упругости и при толщине керамических слоев $l_2=5\text{--}30$ мкм с низким модулем упругости.

К другому типу керамических композиционных материалов, получаемых по более простой технологии, чем ККМ типа SiC/SiC, можно отнести монолитные керамические материалы с волокнистой структурой (от англ. *fibrous monoliths* – FM), которые рассматриваются в качестве перспективного материала для изготовления, например, теплозащитных экранов в конструкции ГТД [39].

Нитридокремниевые волокна с BN-покрытием, по форме напоминающие итальянскую пасту, получают методом экструзии, затем выкладывают по определенной схеме и прессуют на установке горячего прессования в атмосфере N_2 (рис. 4).

В общем случае возможны различные керамические и металлокерамические системы в зависимости от условий применения – например, Si_3N_4/BN , $(ZrB_2-SiC)/C$, Al_2O_3/Ni , Al_2O_3/Mo и др., в которых для получения пористого слоя наиболее часто используют гексагональный BN, графит, а в качестве пластичного слоя – металлы Ni, Mo и др.

Отличительной особенностью ККМ этого типа является их высокая стойкость к резким теплосменам. Эксперименты по определению термостойкости методом погружения в воду при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцов композита Si_3N_4/BN , нагретых до определенной температуры, показали, что материал сохраняет не только 90% от исходной прочности при разности температур $\Delta T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, но и проявляет нехрупкий характер разрушения даже после термоудара с перепадом температур вплоть до $\Delta T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [40]. Характер излома образца после испытаний на изгиб, предварительно подвергнутого резкой теплосмене, приведен на рис. 5.

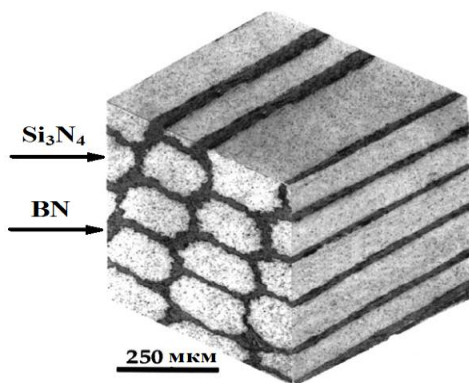


Рис. 4. Микроструктура волокнистого керамического композиционного материала типа Si_3N_4/BN

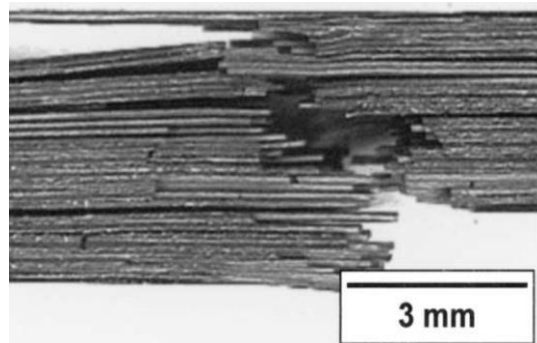


Рис. 5. Характер излома образца волокнистого ККМ типа Si_3N_4/BN после испытаний на термоудар

Дополнительно проведены термоциклические испытания образцов материала состава $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ в потоке продуктов сгорания топлива. Режим предусматривал быстрый их нагрев в течение 15 с до температуры 925 °С, выдержку в течение 30 с и последующее охлаждение. Установлено, что после 500 циклов на образцах наблюдаются дефекты вследствие окисления BN-слоя. Это свидетельствует о необходимости применения антиокислительного покрытия, а также корректировки состава BN-слоя для повышения его окислительной стойкости.

Авторы работ [41, 42] отмечают, что высокие значения коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} и удельной эффективной работы разрушения γ_F обусловлены тем, что торможение разрушения в монокристаллических керамических материалах с волокнистой структурой достигается вследствие реализации сразу нескольких основных механизмов: «затупления» вершины трещины на межфазной границе (*crack blunting*); расслоения материала (*delamination*); изменения траектории движения трещины (*crack deflection*) и ее ветвления (*crack delamination/branching*); скольжения волокнистых структур относительно друг друга (*sliding*).

Для ККМ данного типа установлено, что с увеличением толщины пористого слоя до определенного значения наблюдается рост значений K_{1c} и γ_F с одновременным снижением прочности при изгибе. Увеличение толщины волокнистых структур, напротив, способствует повышению его прочности при изгибе [43]. Некоторые физико-механические свойства материала марки Sinboron состава $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$, полученные на начальном этапе его разработки, приведены в табл. 2. Для сравнения там же представлены характеристики горячепрессованного материала на основе Si_3N_4 .

Таблица 2

**Физико-механические свойства материала марки Sinboron
и горячепрессованного материала на основе Si_3N_4 [44]**

Тип материала	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Удельная эффективная работа разрушения, Дж/м ²	Прочность при изгибе, МПа
Si_3N_4	3,27	318	<100	832±46
Sinboron	3,09	276	5940±134	416±34

Как следует из данных работы [39], повышение прочности при изгибе до значения 550–580 МПа стало возможным после корректировки технологического процесса, а именно: удаления временного связующего, оптимизации параметров процесса прессования, а также введения дополнительного процесса экструзии, позволившего получить еще более сложную двойную ячеистую структуру. Микроструктура материала с различным размером элементарных ячеек приведена на рис. 6.

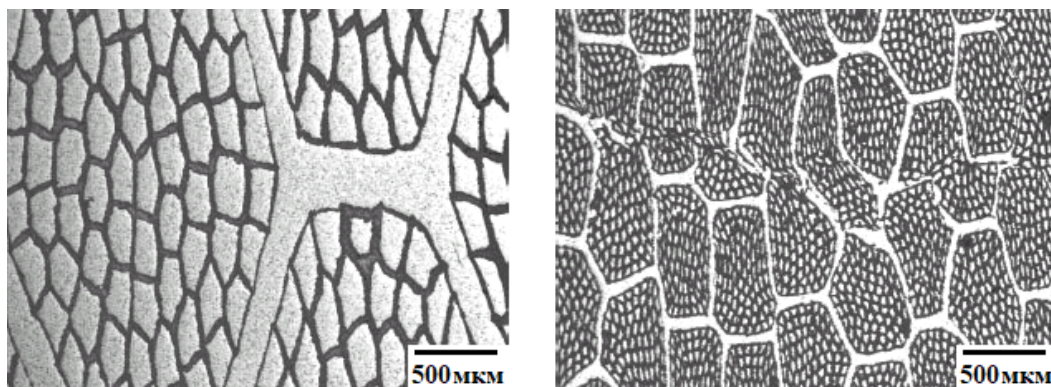


Рис. 6. Возможные варианты микроструктуры монокристаллического материала с волокнистой структурой состава $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$, полученного с применением двухстадийного процесса экструзии

Авторы работы [39] отмечают, что материал с еще более сложной ячеистой структурой также проявляет нехрупкий характер разрушения при испытании на четырехточечный изгиб вследствие реализации механизмов, описанных ранее.

Анализ научно-технических литературных источников [45, 46] показывает, что высокая энергоемкость процесса разрушения может быть реализована и на других высокотемпературных материалах, имеющих, например, спиралевидную структуру или структуру, напоминающую срез дерева в виде концентрических слоев. Связано это с тем, что при закручивании развивающейся трещины в спираль требуется дополнительная затрата энергии. Применение данного подхода к формированию структуры материала на основе Si_3N_4 с концентрическими слоями ($\text{BN}+\text{Si}_3\text{N}_4$) и ($\text{BN}+\text{Al}_2\text{O}_3$) позволило увеличить значение K_{1c} с 9 до 19,5–22 МПа $\sqrt{\text{м}}$ [46]. Кроме того, максимальное значение коэффициента интенсивности напряжений K_{1c} достигается при толщине слоев $l_1=230\text{--}430$ мкм для материала на основе Si_3N_4 и при толщине слоев $l_2=(12\text{--}15)$ мкм – на основе BN.

Многослойные композиционные материалы типа «керамика/металл»

Применение смесей из металлических и керамических порошков для получения многослойных композиционных материалов приводит к невысоким значениям коэффициента интенсивности напряжений – на уровне $K_{1c}=4\text{--}8$ МПа $\sqrt{\text{м}}$. Более высокие показатели K_{1c} можно наблюдать при армировании керамической матрицы металлическими волокнами (проволоками), причем повышение его значения до уровня ~ 15 МПа $\sqrt{\text{м}}$ достигается как при переходе от рубленых волокон к волокнам непрерывной длины, так и в случае увеличения их диаметра [47].

Из данных табл. 3 следует, что наиболее высокие показатели трещиностойкости на уровне $K_{1c}=12\text{--}20$ МПа $\sqrt{\text{м}}$ достигаются в случае применения металлических фольг, обладающих изначально высоким уровнем пластической деформации, по сравнению со слоями, получаемыми в процессе спекания из металлических порошков.

Анализ научно-технических литературных источников [48, 49] показывает, что, независимо от типа армирующего металлического наполнителя, для КМ данного типа присущи определенные сложности, связанные с их получением и длительной эксплуатацией при высоких температурах. Перечислим основные из них.

Во-первых, для создания плотных керамических материалов традиционными методами спекания необходимы более высокие температуры, по сравнению с металлическими материалами. Как правило, для спекания керамических порошков с высокой окислительной стойкостью требуются температуры >1800 °С. Для совмещения температуры спекания металлических и керамических слоев в композиционном материале необходимо применение специальных спекающих добавок, позволяющих на несколько сотен градусов снизить температуру проведения процесса спекания.

Для разработки КМ на основе системы «керамика/металл» наиболее перспективными являются методы, изначально предусматривающие получение КМ при относительно низких температурах. К таким методам можно отнести метод искрового плазменного спекания, метод инфильтрации полимерного прекурсора с последующим пиролизом (от англ. PIP – *polymer (precursor) infiltration and pyrolysis*) и др.

Метод горячего прессования также применяют для получения КМ с многослойной структурой, однако более низкая скорость нагрева, по сравнению с методом ИПС, и длительная выдержка при максимальной температуре спекания приводят к образованию реакционного слоя толщиной в несколько десятков микрометров, что неизбежно вызывает охрупчивание материала вследствие образования новых керамических соединений на межфазной границе.

Во-вторых, для разработки высокотемпературных материалов на основе системы «керамика/металл» в качестве металлического армирующего наполнителя наиболее часто используют тугоплавкие металлы (Nb, Mo, Ta, W), которые в процессе горячего прессования активно взаимодействуют с керамической матрицей. Как следует из табл. 3, толщина реакционного слоя после проведения процесса спекания может достигать нескольких десятков микрон. В связи с этим для снижения термохимического взаимодействия металла с керамикой и стабилизации образующегося переходного слоя при длительных высокотемпературных выдержках возможны следующие подходы: применение низкотемпературных методов получения КМ, предусматривающих минимальную выдержку при максимальной температуре консолидации; формирование барьерного слоя на границе раздела «металл–керамика»; снижение общей реакционной способности керамического слоя по отношению к металлической фольге за счет введения в его состав, например, инертного наполнителя и др.

В-третьих, как было показано ранее, условия работы наиболее теплонагруженных узлов и деталей ГТД предусматривают резкие тепловые нагрузки. Это обстоятельство накладывает жесткие условия на термомеханическую совместимость, т. е. максимально возможную близость значений температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) керамического, металлического и переходного слоев.

В-четвертых, металлические слои на основе тугоплавких металлов обладают низкой окислительной стойкостью. В связи с этим, для обеспечения длительного ресурса работы изделий из КМ с многослойной структурой в течение нескольких тысяч часов, необходима разработка защитных комплексных покрытий.

Таблица 3

Свойства многослойных композиционных материалов (КМ) системы «керамика/металл»

Тип КМ	Толщина слоев	Метод и технологические параметры получения	Прочность, МПа	Трещиностойкость, МПа $\sqrt{м}$	Толщина реакционного слоя, мкм	Источник
Nb/MoSi ₂ (плотность –94% от теор.)	Nb-фольга (200 мкм)	ГП, 1350 °C, 30 МПа	310	–	20	[49]
Ti/(ZrB ₂ -SiC _w)	Ti-фольга (50 мкм)	ИПС, 1600 °C, 30 МПа	621±10* (3 т.)	15,30±0,7 (SENB); (1735±10)**	20	[50]
Mo/(ZB ₂ +SiC)	Mo-слой из Mo-порошков	ИПС, 1600 °C, 40 МПа	451±20	7,52±0,43 (SENB)	–	[51]
Nb/(HfB ₂ +SiC)	Nb-фольга, 100 мкм; (HfB ₂ +SiC) 350 мкм	ИПС, 1750 °C, 35 МПа	447±12	14,03±0,9 (SENB)	20	[52]

Примечание. SENB (single-edge notched beam tests) – испытание балки с односторонним надрезом.

* Прочность при изгибе определена методом трехточечного изгиба.

** Значение удельной эффективной работы разрушения γ_F .

Заключения

Таким образом, из проведенного анализа данных научно-технической литературы можно сделать следующие заключения.

1. Композиционные материалы с многослойной структурой на основе систем «керамика/керамика (углеродный материал)» и «керамика/металл» обладают более высокой трещиностойкостью и стойкостью к термическому удару по сравнению с монолитной керамикой, что дает основание рассматривать данный класс материалов в качестве перспективных высокотемпературных материалов конструкционного назначения.

2. Варьирование толщины слоев, а также регулирование отношения их толщины позволяет изменять значения прочности при изгибе и контролировать характер разрушения.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
2. Kablov E.N., Petrushin N.V., Parfenovich P.I. Design of castable refractory nickel alloys with polycrystalline structure // *Metal Science and Heat Treatment*. 2018. Vol. 60. No. 1–2. P. 106–114.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 14–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25.
4. Zhao J.-C., Westbrook J.H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines // *MRS Bulletin*. 2003. No. 9. P. 622–627.
5. Harada H. High Temperature Materials for gas turbines: the present and future // *Proceedings of the International Gas Turbine Congress*. Tokyo, 2003. P. 1–9.
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. Mileiko S.T. High temperature molybdenum matrix composites // *Ceramics International*. 2018. Vol. 45. Is. 7. P. 9439–9443.
8. Kablov E.N., Zhestkov B.E., Grashchenkov D.V., Sorokin O.Yu. et al. Investigation of the oxidative resistance of high-temperature coating on a SiC material under exposure to high-enthalpy flow // *High Temperature*. 2017. Vol. 55. No. 6. P. 873–879. DOI: 10.7868/S0040364417060059.
9. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2013. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.12.2019).
10. Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.-C., Subramanian P.R. A review of very-high-temperature Nb silicide-based composites // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2003. Vol. 34A. No. 10. P. 2043–2052.
11. Iždinsky K., Senčerkova L., Simančík F. et al. Mo/Mo silicide composites prepared by pressure-assisted reactive infiltration // *Kovove Materialy*. 2015. No. 53. P. 391–397.
12. Seemüller H.Ch.M. Evaluation of Powder Metallurgical Processing Routes for Multi-Component Niobium Silicide-Based High-Temperature Alloys: thesis, PhD. Karlsruher Institut für Technologie, 2016. 177 p.
13. Drawin S., Justin J.F. Advanced Lightweight Silicide and Nitride Based Materials for Turbo-Engine Applications // *Aerospacelab*. 2011. Is. 3. P. 1–12.
14. Мурашева В.В., Щетанов Б.В., Севостьянов Н.В., Ефимочкин И.Ю. Высокотемпературные Mo–Si композиционные материалы (обзор) // *Конструкции из композиционных материалов*. 2014. №2 (134). С. 24–35.
15. Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтропийных сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. №2 (51). С. 3–8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8.
16. Perepezko J.H., Sossaman T. A., Taylor M. Environmentally Resistant Mo–Si–B-Based Coatings // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2017. Vol. 26. P. 929–940.
17. Roode M.V. Ceramic gas turbine development: need for a 10 year plan // *Journal of Engineering for gas Turbine and Power*. 2010. Vol. 132. No. 1. P. 1–7.
18. Nozhnitsky Y.A., Fedina Y.A., Rekin A.D. et al. Development and investigation of ceramic parts for gas-turbine engines // *International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*. Orlando, Florida, 1997. P. 1–8.

19. Nozhnitskiy Y.A., Fishgoyt A.V., Fedina Y.A. et al. Development of methods and experimental investigation of ceramic, carbon-carbon and other composite materials structural Strength at Ultra-High Temperature. 1998. URL: https://archive.org/details/DTIC_ADA349444/mode/1up (дата обращения: 03.01.2020).
20. Bewlay B.P., Jackson M.R., Gigliotti M.F.X. Niobium Silicide High Temperature In Situ Composites // *Intermetallic Compounds – Principles and Practice*. 2002. Vol. 3: Progress. P. 541–560.
21. Hebsur M.G. MoSi₂-base composites // *Handbook of Ceramic Composites*. Boston, MA: Springer, 2005. P. 173–196.
22. Petrovic J.J. High-temperature structural silicides // *Proceedings of 21st Annual conference on composites, advanced ceramics, materials and structures*. USA, 1997. P. 3–17.
23. Corman S.G., Luthra K.L. Development history of GE's prepreg melt infiltrated ceramic matrix composite material and application // *Comprehensive Composite Materials II*. 2018. Vol. 5. P. 325–328.
24. Klemm H., Kunz W., Wamser T. et al. Hot gas stability of various ceramic matrix composites // *Advances in High Temperature Ceramic Matrix Composites and Materials for Sustainable Development*. 2017. Vol. 263. P. 253–260.
25. Bansal N.P., Lamon J. Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology. Wiley, 2015. 715 p.
26. Behrendt T., Hackemann S., Mechnich P. et al. Development and test of oxide/oxide ceramic matrix composites combustor liner demonstrators for Aero-engines // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2016. Vol. 139. No. 3. P. 1–12.
27. Holmquist M., Lundberg R., Sudre O. et al. Alumina/alumina composite with a porous zirconia interphase – processing, properties and component testing // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20. P. 599–606.
28. Roode M.V., Bhattacharya A.K. Durability of Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites in Gas Turbine Combustors // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2013. Vol. 5. P. 1–9.
29. Schawaller D., Clauß B., Buchmeiser M.R. Ceramic Filament Fibers – A Review // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2012. No. 297. P. 502–522.
30. Porter M.M., Mckittrick J. It's tough to be strong: Advances in bioinspired structural ceramic based materials // *American Ceramic Society Bulletin*. 2014. Vol. 93. No. 5. P. 18–24.
31. Clegg W.J., Kendall K., Alford N.M.N. et al. A simple way to make tough ceramics // *Nature*. 1990. Vol. 347. No. 10. P. 455–457.
32. Clegg W.J. The fabrication and failure of laminar ceramic composites // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1992. Vol. 40. No. 11. P. 3085–3093.
33. Clegg W.J., Andrees G., Carlstrom E. et al. The properties of ceramic laminates // *Ceramic Engineering & Science Proceedings*. 1999. Vol. 20. No. 4. P. 421–426.
34. Xiang L., Cheng L., Shi L. et al. Laminated HfC–SiC ceramics produced by aqueous tape casting and hot pressing // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. Is. 10. Part B. P. 14406–14411.
35. Wei Ch., Yin K., Ji W. et al. Ablation behavior of laminated Graphite/ZrB₂–SiC ceramics in two different directions // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. Is. 13. P. 15674–15680.
36. Zhang T., Jin H., Wang Y., Jin Zh. The Mechanical Properties of AlN/BN Laminated Ceramic Composites // *Materials Science Forum*. 2008. Vol. 569. P. 97–100.
37. Li C., Huang Y., Wang C. et al. Mechanical properties and microstructure of laminated Si₃N₄+SiCw/BN+Al₂O₃ ceramics densified by spark plasma sintering // *Materials Letters*. 2002. Vol. 57. P. 336–342.
38. Шавнев А.А., Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Евдокимов С.А., Житнюк С.В., Кузнецов Б.Ю. Влияние многослойной структуры на физико-механические свойства керамического композиционного материала на основе системы Si–B–Mo–C // *Физическая мезомеханика*. 2019. №1. С. 1–8.
39. Patterson M.C.L., Fulcher M., Halloran J., Singh R. Application of Sinboron fibrous monoliths for air breathing engine applications // *Proceedings of 41st Joint Propulsion Conference & Exhibition*. Tucson, Arizona, 2005. P. 1–7.

40. Koh Y.-H., Kim H.-W., Kim H.-E., Halloran J.W. Thermal shock resistance of fibrous monolithic $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. P. 2339–2347.
41. Trice R.W., Halloran J.W. Elevated-temperature mechanical properties of silicon nitride/ boron nitride fibrous monolithic ceramics // *Journal of American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. No. 2. P. 311–316.
42. Koh Y.-H. Fibrous monolithic ceramics // *Ceramic-Matrix Composites: Microstructure, Properties and Applications*. Woodhead Publishing Limited, 2006. P. 9–32.
43. Guo H., Yoon D.-H., Shin D.-W. Prediction of Fracture Toughness in Fibrous Si_3N_4 Monolithic Ceramics // *Key Engineering Materials*. 2006. Vol. 317–318. P. 301–304.
44. Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д. Дисперсно-упрочненные волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы: учеб. пособие. М.: МГИУ, 2010. 228 с.
45. Krstic Z., Krstic V. D. Fracture toughness of concentric Si_3N_4 -based laminated structures // *Journal of American Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. P. 1825–1829.
46. Show L., Abbaschian R. Toughening MoSi_2 with niobium metal-effects of morphology of ductile reinforcements // *Journal of Materials Science*. 1995. Vol. 30. P. 849–854.
47. Mainzer B., Lin C., Frieß M. et al. Novel ceramic matrix composites with tungsten and molybdenum fiber reinforcement // *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 31. P. 254–268. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.049.
48. Ваганова М.Л., Ерасов В.С., Сорокин О.Ю., Ефимочкин И.Ю., Кузнецов Б.Ю. Исследование структуры и свойств многослойного композиционного материала на основе системы «высокотемпературная керамика–тугоплавкий металл» // *Перспективные материалы*. 2019. №9. С. 15–23.
49. Lee S.P., Lee J.K., Son I.S., Bae D.S. Fabrication of Nb/ MoSi_2 laminate composites and their thermal shock properties // *Journal of Ceramic Processing Research*. 2013. Vol. 14. No. 2. P. 206–209.
50. Bai Y., Ma Y., Sun M. et al. Strong and tough ZrB_2 materials using a heterogeneous ceramic–metal layered architecture // *Journal of American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102. No. 9. P. 5013–5019.
51. Wang H., Wang C. Preparation and mechanical properties of laminated zirconium diboride/molybdenum composites sintered by spark plasma sintering // *Frontiers of Materials Science China*. 2009. Vol. 3. No. 3. P. 273–280. DOI: 10.1007/s11706-009-0050-z.
52. Bai Y., Sun M., Cheng L., Fan S. Developing high toughness laminated HfB_2 - SiC ceramics with ductile Nb interlayer // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. P. 20977–20982.

УДК 66.017

В.С. Денисова¹, Е.В. Куршев¹, С.Л. Лонский¹, О.В. Власова¹

МОРФОЛОГИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЖАРОСТОЙКИХ РЕАКЦИОННООТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-54-61

Структура поверхности реакционноотверждаемых покрытий на основе композиции тугоплавких стекол системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и тетраборида кремния изучена методами атомной силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии в зависимости от условий термообработки покрытий. Выявлена незначительная шероховатость покрытий, уровень которой снижается в результате обжига в окислительной среде. Ключевой структурной особенностью реакционноотверждаемых покрытий является сохранение в объеме стекломатрицы недоокисленных частиц тетраборида кремния, что определяет высокий уровень свойств рассматриваемых покрытий.

Ключевые слова: стекло, тетраборид кремния, структура, никелевые сплавы, сканирующая электронная микроскопия, жаростойкость.

V.S. Denisova¹, E.V. Kurshev¹, S.L. Lonsky¹, O.V. Vlasova¹

MORPHOLOGY AND STRUCTURE FEATURES OF HEAT-RESISTANT REACTIVE FOR PROTECTION OF HEAT-RESISTANT NICKEL ALLOYS

The surface structure of reaction cured coatings based on a composition of refractory glass in system $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and silicon tetraboride was studied using atomic force microscopy and scanning electron microscopy depending on the conditions of heat treatment of coatings. Non-significant roughness of the coatings was revealed, the level of which reduces as the result of firing in oxidizing atmosphere. The key structural feature of the reaction cured coatings is the preservation of non-oxidized particles of silicon tetraboride in the glass matrix volume what determines the high level of reaction cured coatings properties.

Keywords: glass, silicon tetraboride, structure, nickel alloys, scanning electron microscopy, heat resistance.

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

Введение

В отечественных газотурбинных двигателях широко используются жаростойкие эмалевые и стеклокерамические покрытия в составе наиболее ответственных теплонагруженных узлов [1–2]. Жаростойкие покрытия показали свою высокую эффективность применительно к защите коррозионностойких сталей, жаропрочных никелевых сплавов и иных высокотемпературных субстратов от окисления и высокотемпературной газовой коррозии при температурах вплоть до 1000–1100 °С [3].

Отечественные разработки в области температуростойчивых покрытий для жаростойких никелевых сплавов и коррозионностойких сталей свидетельствуют, что

стеклообразующая система $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ является наиболее перспективной для получения высокотемпературных покрытий, отличающихся технологичностью, широким интервалом размягчения и достаточной тугоплавкостью. Составы в указанной системе при добавлении модифицирующих наполнителей позволяют получать жаростойкие покрытия, позволяющие эффективно защищать образцы и детали из жаростойких никелевых сплавов.

Исследования высокотемпературных эмалевых покрытий для никелевых сплавов были начаты в 1950-х гг. с разработки жаростойких эмалей А-417 (в США) и ЭВ-55А (во ФГУП «ВИАМ»), при этом токсичный оксид бериллия, входящий в состав эмали А-417, заменен на MgO . В отличие от ранее изученных зарубежных тугоплавких силикатных покрытий для деталей авиационной техники, в основе которых содержатся SiO_2 (35–45% (по массе)) и BaO (30–40% (по массе)) в близком соотношении, в ВИАМ разработаны высококремнеземные (с 55–65% (по массе) SiO_2) многоборные жаростойкие эмалевые покрытия системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с небольшой долей BaO (ЭВК-103) на рабочие температуры: 1000 °С – длительно и 1100 °С – кратковременно [4, 5].

Дальнейшие разработки жаростойких стеклокерамических покрытий, традиционно полученных с применением более высокотемпературных композиций для защиты металлических материалов, осложняются технологическими трудностями, прежде всего проблемой высокотемпературного обжига. С целью достижения необходимой вязкости формируемых покрытий требуется проводить их обжиг при температурах, превышающих рабочие на 150–300 °С. Для высокожаропрочных никелевых сплавов типа ВЖ171, эксплуатируемых в температурном диапазоне до 1200 °С, необходимо проводить формирование тугоплавких покрытий при 1400 °С и выше, что уже находится в интервале температур плавления никелевых сплавов [6–8], критически сказывается на качестве защищаемых деталей и приводит к короблению и разупрочнению материала. Рабочая температура и температурно-временной интервал обжига эмалевых покрытий в значительной мере определяются зависимостью от вязкости исходной фритты (стекла). За счет достаточно малой вязкости эмалевого расплава, в температурном интервале обжига, формируется сплошной беспористый защитный слой, прочно сцепленный с защищаемым металлом. Жаростойкая эмаль, обладающая достаточной вязкостью при температуре эксплуатации, обеспечивает возможность ее использования в условиях высокоскоростных потоков газа.

Решением задачи высокотемпературной защиты сплавов, сочетающейся с возможностью обжига покрытий при температурах ниже или равных рабочей, является применение эффекта реакционного отверждения. Это новый подход к синтезу жаростойких покрытий и результат комплекса сложных физических и химических переходов в ходе высокотемпературного процесса формирования в материале покрытий. Реализация эффекта реакционного отверждения приводит к формированию реакционноотверждаемых покрытий при температурах, меньших или равных рабочей, при сопутствующем росте температуроустойчивости композиций покрытий [9–12]. Известны композиции, позволяющие реализовать эффект реакционного отверждения прежде всего применительно к защите неметаллических материалов. Однако для перехода к защите металлических материалов от высокотемпературной газовой коррозии требуется изучение структурных изменений и превращений в ходе формирования реакционноотверждаемых покрытий при повышенных температурах для их контроля и возможности реализации в различных стеклокомпозициях.

Согласно значительному научному опыту, накопленному при разработке эрозия-стойких терморегулирующих покрытий для теплозащиты многоразового космического корабля «Буран», специальные композиции покрытий из высококремнеземных

стекло и тетраборид кремния позволяют достичь и высокого уровня свойств покрытий, и достаточно близкой к рабочей температуры формирования за счет применения добавки тетраборид кремния – тугоплавкого химического соединения, окисляющегося при термообработке с образованием легкоплавкого боросиликатного стекла [13–15]. Термин «реакционноотверждаемые», используемый сначала в зарубежной, а затем и в отечественной практике, характеризует такую особенность рассматриваемых материалов и покрытий, как возможность их формирования при температурах, меньших или равных рабочим (к тому же с повышением температуростойчивости в процессе обжига и эксплуатации).

Традиционные стекла и стеклокерамика характеризуются отсутствием температурной точки плавления, способностью к снижению вязкости при повышении температуры, увеличению вязкости и затвердеванию при охлаждении, а также обладают возможностью обратимого перехода из твердого состояния в вязкотекучее. Все указанные свойства не могут описывать особенности реакционноотверждаемых покрытий, обладающих не характерной для стеклокерамики микроструктурой как результатом взаимодействия исходных компонентов покрытий с кислородом и между собой.

Стекло и материалы на его основе обладают повышенным уровнем диэлектрических свойств, в связи с чем при проведении микроструктурных исследований необходима дополнительная пробоподготовка. Одним из методов исследования покрытий, не требующим, в отличие от электронной микроскопии, специальной пробоподготовки, является атомная силовая микроскопия (АСМ) высокого разрешения. В работе данный метод использован для исследования влияния термической обработки на структуру поверхности реакционноотверждаемых покрытий. Кроме того, изучена корреляция с полученными ранее результатами исследования структуризации реакционноотверждаемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Цель работы – исследование особенностей структуры и процессов структуризации реакционноотверждаемых покрытий в ходе и после высокотемпературного обжига методами АСМ и СЭМ.

Материалы и методы

В композиции покрытий использованы следующие компоненты: многокомпонентное матричное стекло барийалюмосиликатной системы, характеризующееся температурой начала деформации 725,6 °С; модифицирующее стекло состава $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$, температура начала деформации которого составляет 864,9 °С; тетраборид кремния, синтезируемый во ФГУП «ВИАМ» методом твердофазного спекания и вводимый в исследуемые композиции покрытий в количестве 0–5% (по массе). Разработанный тетраборид кремния SiB_4 (ТУ1-595-13-1240–2011, изменение 1) с содержанием основного компонента >95% (по массе) отличается минимальным содержанием свободного кремния и гексаборида кремния, что делает его перспективным материалом для использования в качестве модифицирующей добавки для защиты подложек различной природы.

В качестве защищаемого субстрата использован жаропрочный свариваемый никелевый сплав ВЖ171. После нанесения покрытий производили маркировку образцов в соответствии с содержанием компонента (% (по массе)) каждым из изучаемых составов, где первое число указывает на содержание в покрытии матричного барийалюмосиликатного стекла, второе – на содержание модифицирующего стекла, третье – на содержание тетраборида кремния.

Процесс обжига покрытий в окислительной среде осуществляли в камерной печи SNOL 30/1300 на субстратах из сплава ВЖ171 для проведения дальнейших

микроструктурных исследований. Формирование выполняли при одной оптимальной для каждой из исследуемых композиций температуре в течение 1,5 и 3 мин после загрузки в печь.

Для изучения микроструктуры поверхности реакционноотверждаемых покрытий использовали метод атомной силовой микроскопии. Пробоподготовка при проведении наноструктурных исследований заключалась в тщательной очистке поверхности путем продувки сжатым воздухом безмасляным воздушным поршневым компрессором Vambi PT24. До проведения АСМ все образцы рассматриваемых реакционноотверждаемых покрытий прошли контроль качества поверхности с помощью оптического микроскопа Olympus BX 51M при увеличении от $\times 50$ до $\times 200$. После оптического контроля образцы покрытий приклеивали к держателям с помощью токопроводящей углеродной ленты, а затем проводили их ионно-плазменное травление в вакуумной установке JFC-1100 (Jeol) в течение 2 мин. Подготовленную таким образом поверхность покрытий изучали в динамическом режиме сканирования на экспериментальном измерительном комплексе на базе зондового атомно-силового микроскопа «Нанотоп-207М», предназначенного для измерения и анализа микро- и субмикрорельефа поверхности с высоким разрешением. Для проведения исследования поверхности образцов реакционноотверждаемых покрытий применяли зонд с резонансной частотой 115–190 кГц. Наноструктурные исследования поверхности таких покрытий проводили в помещении при температуре 21 °С и влажности 45% (измеренными термогигрометром ИВА-6АР).

Результаты исследований, проведенных с помощью атомной силовой микроскопии, сравнивали с результатами, полученными методом СЭМ, для этих же композиций реакционноотверждаемых покрытий, термообработанных по аналогичным режимам [16]. Для проведения СЭМ использовали устройство марки TESCAN VEGA 3 XMU. Исследование, оценку и обработку полученных микроструктур проводили с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScope Color. Выбран режим отраженных электронов BSE (Back-Scattered Electron), являющийся наиболее информативным для указанного типа материалов и обеспечивающий выявление структурных элементов реакционноотверждаемых покрытий, так как контрастность изображений в данном режиме зависит и от рельефа поверхности, и от электронной плотности. Пробоподготовку при проведении СЭМ осуществляли аналогично описанной ранее со следующими изменениями: ионно-плазменное травление проводили в течение 5 мин, а с целью снижения скопления заряда наносили слой золота толщиной 20 нм в вакуумной установке Q150R ES (Quorum Technologies).

Результаты и обсуждение

В отличие от методов оптической микроскопии, атомная силовая микроскопия является методом, позволяющим фиксировать структурные элементы малого размера, что актуально для реакционноотверждаемых покрытий. Сравнение результатов, полученных методами АСМ и СЭМ, позволяет достичь более полного представления о процессах структурообразования рассматриваемых покрытий в ходе высокотемпературного обжига в окислительной среде.

В таблице представлены результаты исследований 2D- и 3D-изображений поверхности реакционноотверждаемых покрытий составов 99-0-1, 89-10-1, 97-0-3, 87-10-3. Об отсутствии трещин, сколов и других дефектов покрытия непосредственно после высокотемпературного обжига свидетельствуют 2D-изображения микроструктур,

что позволяет сделать выводы о достаточном смачивании и растекании расплава покрытия по подложке. Основой исследуемых составов является достаточно хорошо изученное в широком диапазоне температур стекло барийалюмосиликатной системы, за счет свойств которого обеспечивается получение плотной бездефектной поверхности. Однако применение в качестве основы только матричного стекла не гарантирует высокой температуры эксплуатации, так как вязкость стекла при 1200 °С и более крайне мала. Ключевую функцию выполняет модификация тетраборидом кремния, за счет регламентированного окисления которого достигают и понижения температуры обжига, и увеличения температуроустойчивости реакционноотверждаемых покрытий.

На 3D-изображениях исследуемых покрытий видно, что шероховатость поверхности после обжига значительно уменьшается. Это особенно заметно на примере тугоплавких композиций составов 89-10-1 и 87-10-3, формируемых в результате окисления тетраборида кремния SiB_4 , и формирования новой легкоплавкой боросиликатной фазы (что является иницилирующим фактором), а затем и размягчения матричного стекла системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ как промежуточного фактора формирования покрытий. Лимитирует процесс размягчение модифицирующего тугоплавкого стекла системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$, ограниченно или не растворяющегося в матричном стекле.

Выявлена корреляционная зависимость результатов АСМ и СЭМ исследованных композиций реакционноотверждаемых покрытий. За счет их перехода в вязкотекучее состояние при температуре обжига с увеличением продолжительности обжига шероховатость поверхности снижается и не зависит от исходного рельефа защищаемого субстрата. Шероховатость поверхности покрытий определяется не только длительностью формирования при температурах обжига, но и фазовым составом исследуемых композиций покрытий. Рельефность поверхности определяет присутствие в композиции покрытий не полностью окисленных частиц тетраборида кремния SiB_4 , а также высокотемпературного модифицирующего стекла системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$, кристаллизующегося в диапазоне температур эксплуатации в виде силикатов бария.

По АСМ-изображениям, полученным после 3 мин обжига, дополненным результатами оптического контроля, выявлено, что 3 мин обжига в оптимальном температурном диапазоне достаточно для формирования сплошного, практически беспористого защитного слоя на поверхности субстрата. Остаточные микронеровности не ухудшают качества покрытия.

Такие факторы, как химический состав исходных компонентов и их композиций, процессы взаимодействия компонентов с кислородом атмосферы печи и между собой, комбинации исходных компонентов, продукты химических взаимодействий, оказывают определяющее влияние на протекание процесса реакционного отверждения.

Разработка композиционных материалов и покрытий с использованием эффекта реакционного отверждения открывает новые возможности эксплуатации материалов при повышенных и сверхвысоких температурах в конструкциях перспективной авиационной, космической и специальной техники. Достижение повышенного уровня свойств реакционноотверждаемых композиционных покрытий обусловлено формированием структуры, не характерной для высокотемпературных силикатных эмалей, которая является результатом химических реакций окисления и стеклообразования отдельных компонентов материала, компонентов между собой и кислородом воздушной среды.

Результаты исследования 2D- и 3D-изображений поверхности реакционноотверждаемых покрытий различных составов методами АСМ и СЭМ

Состав покрытия	Продолжительность обжига, мин	99-0-1		89-10-1		97-0-3		87-10-3	
		1,5	3	1,5	3	1,5	3	1,5	3
АСМ	2D								
	3D								
СЭМ	×100								
	×10000								

Заключения

С использованием методов атомной силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология и проведено исследование структуры реакционноотверждаемых покрытий, показаны особенности микроструктуры, определяющие преимущества исследуемого типа покрытий. В рамках работы в качестве субстрата использован жаропрочный никелевый сплав ВЖ171. В динамике показана эффективность выбранных режимов высокотемпературного обжига покрытий. Каждый структурный элемент в составе реакционноотверждаемых покрытий оказывает влияние на их температуру обжига и температуроустойчивость. Результатом обжига является получение композиционной многокомпонентной структуры покрытий, формирующейся поэтапно, где в ходе эксплуатации покрытия уровень свойств определяют образующиеся новые связи между барийалюмосиликатными стеклами, легкоплавким боросиликатным стеклом, тетраборидом кремния, а также, очевидно, сохраняется ковалентная связь Si–B.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00207 мол_а.

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). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и бериллиевых сплавов // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн.* 2013. №1. Ст. 05. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 03.02.2020).
3. 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.
4. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий. Харьков: НТУ ХПИ, 2003. 483 с.
5. Денисова В.С., Соловьева Г.А. Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №4 (45). С. 18–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-18-22.
6. Овсепян С.В., Лукина Е.А., Филонова Е.В., Мазалов И.С. Формирование упрочняющей фазы в процессе высокотемпературного азотирования свариваемого жаропрочного деформируемого сплава на Ni–Co–Cr основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №1. С. 3–8.
7. Козлова О.Ю., Овсепян С.В., Помельникова А.С., Ахмедзянов М.В. Влияние высокотемпературного азотирования на структуру и свойства свариваемых жаропрочных никелевых сплавов // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2016. №6 (111). С. 33–42.
8. Лукина Е.А., Овсепян С.В., Давыдова Е.А., Ахмедзянов М.В. Структурные особенности жаропрочного сплава на основе системы Ni–Co–Cr, упрочняемого объемным азотированием // *Цветные металлы*. 2016. №7 (883). С. 76–82.
9. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.

10. Каблов Е.Н., Солнцев С.С. Окситермосинтез – новый шаг к материалам для перспективной авиакосмической техники // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: ВИАМ, 2002. С. 131–137.
11. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 329–343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.
12. Солнцев С.С. Эрозионностойкие влагозащитные терморегулирующие покрытия многоцветной теплозащиты орбитального корабля «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 94–124.
13. Солнцев С.С. Некоторые особенности покрытий для плиток многоцветной теплозащиты орбитальных космических кораблей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №2. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-1-1.
14. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука и жизнь, 2013. 128 с.
15. Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. Влияние добавок стекол системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на свойства реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2018. №1 (61). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-92-98.
16. Денисова В.С., Лонский С.Л., Куршев Е.В., Малинина Г.А. Исследование структурообразования реакционноотверждаемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2019. №4 (76). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-76-87.

УДК 629.7.023

Д.А. Александров¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИТРИДОВ ТИТАНА

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-62-69

Приведены исследования свойств ионно-плазменных износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов титана, нанесенных на установке МАП-3 на конструкционные стали. Установлены зависимости износо- и жаростойкости покрытий от температуры испытаний. Показано влияние легирующих элементов на свойства многокомпонентных нитридов титана. Проведены рентгеноструктурные и металлографические исследования износостойких покрытий в исходном состоянии и после испытаний на жаростойкость.

Ключевые слова: износостойкие покрытия, детали трения ГТД, ионно-плазменные покрытия, нитрид титана, испытания на износ «шар по диску» и «палец по диску», износостойкость, вакуумно-дуговое нанесение покрытий, многослойные покрытия.

D.A. Aleksandrov¹

THE RESEARCH OF WEAR-RESISTANT COATINGS BASED ON MULTICOMPONENT TITANIUM NITRIDES

Presents researching of the properties of ion-plasma wear-resistant coatings based on multi-component titanium nitrides deposited on a MAP-3 installation on structural steels. Dependences of wear resistance and heat resistance of coatings on test temperature are established. The effect of alloying elements on the properties of multicomponent titanium nitrides is shown. X-ray structural and metallographic studies of wear-resistant coatings in the initial state and after heat resistance tests were carried out.

Keywords: wear-resistant coatings, GTE friction parts, ion-plasma coatings, titanium nitride, «ball-on-disk» and «pin-on-disk» wear tests, wear resistance, vacuum-arc coating, multilayer coatings.

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

Износостойкие покрытия на основе твердых соединений титана (нитридов, карбидов, карбонитридов) широко используются в различных областях промышленности для повышения износостойкости защищаемых ими деталей. Благодаря высокой твердости (от 1200 единиц по Виккерсу в зависимости от стехиометрии) ионно-плазменные покрытия на основе нитрида титана (а позднее карбонитрида или многокомпонентного нитрида титана) стали широко использовать для увеличения прочности режущего инструмента, например из сталей P5M6, или режущих пластинок из карбида вольфрама, применяемых в металлообработке. Покрытия на основе нитридов титана применяют для ответственных деталей ГТД [1], в частности как эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора ГТД [2] и в качестве износостойкого или антифрикционного в таких парах трения, как ниппеля, втулки, сферические подшипники [3]. Нитриды титана также можно использовать как барьерные слои в жаростойких покрытиях для защиты от образования вторичной реакционной зоны [4–6]. Так, обычный нитрид титана

работает только до температур $\sim(400-500)^\circ\text{C}$, при дальнейшем увеличении температуры происходят окисление нитрида, потеря износостойкости. Повысить износостойкость покрытия на основе нитрида титана при температурах $>500^\circ\text{C}$ можно несколькими путями, известными из научно-технической литературы: легированием нитрида хромом, алюминием или тугоплавкими металлами типа ванадия или молибдена, а также при использовании многослойных конструкций покрытия, формирующих определенное напряженное состояние на границе «основа–покрытие».

В работах [7, 8] описано использование сложного покрытия на основе чередующихся слоев нитридов титана и хрома. Данные ионно-плазменные покрытия применяются для повышения эрозионной стойкости титановых лопаток компрессора при рабочих температурах до 500°C . Использование слоев из нитрида хрома существенно повышает эрозионную стойкость за счет создания определенной системы напряженного состояния (TiN – высокие остаточные напряжения сжатия, CrN – напряжения сжатия в 1,5 раза ниже) и применения процесса ассистированного осаждения. В работах также отмечена высокая микротвердость покрытия ($\text{HV}=2400-2600$ ед.). Однако следует отметить, что процесс ассистированного осаждения требует наличия ускорителя газовых ионов в составе оборудования для нанесения покрытия, а составные катоды – более сложные в изготовлении, в частности из сплавов хрома. Процесс получения титановых катодов с добавлением алюминия и других легирующих элементов до 40% их содержания не является сложным.

В статье [9] исследованы износостойкие покрытия на основе оксида циркония с добавлением редкоземельных материалов (РЗМ) и дополнительным легированием алюминием. Показано, что добавление алюминия улучшает шероховатость поверхности износостойкого покрытия и обеспечивает повышение износостойкости жаропрочных сталей при температуре 600°C и более.

В работах [10, 11] описаны свойства многокомпонентного нитрида титана, легированного алюминием и исследованы свойства многокомпонентного нитрида $(\text{Ti-Al})\text{N}$ на подложке из кремния. Установлено положительное влияние алюминия на износостойкость и стойкость к окислению данного покрытия. Покрытия типа $(\text{Ti-Al})\text{N}$, содержащие алюминий, являются перспективными для высокотемпературного износа, поскольку алюминий повышает жаростойкость системы «основа–покрытие» во время износа и происходит диффузия алюминия в поверхность с непрерывным формированием оксидной пленки. При этом на подложке при формировании нитрида $(\text{Ti-Al})\text{N}$ вместе с твердым раствором на основе TiN возможно сформировать гексагональные фазы Ti_2AlN и Ti_4AlN_3 , обладающие таким сочетанием свойств металла и керамики, как высокие твердость, пластичность и жаростойкость.

В данной работе исследованы свойства износостойких многокомпонентных нитридов титана, в сравнении с монокомпонентным нитридом, нанесенных на ионно-плазменной установке МАП-3 на образцы из конструкционных сталей ЭП517 и ЭП678.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

Материалы и методы

Нанесение износостойких ионно-плазменных покрытий проводилось на образцы из сталей ЭП517 и ЭП678. Использовали образцы по эскизу для проведения испытаний на износостойкость по методу «шар по диску», «палец по диску», а также образцы типа «диск» диаметром 25 мм для испытаний на жаростойкость, для металлографических и металлофизических исследований. Для нанесения покрытий использовали трубные

катоды из титановых сплавов на основе систем Ti, Ti–Al–Mo и Ti–30Al, Ti–Zr, а само нанесение проводилось на ионно-плазменной установке с автоматизированной системой управления МАП-3. Испытания на износостойкость осуществляли с использованием трибометра UMT-3 фирмы CETR согласно ASTM G99-05 по следующему режиму: продолжительность испытаний 3600 с; температура 400 и 600 °С; контртело – шарик из карбида вольфрама; нагрузка 10 Н; скорость скольжения 0,1 м/с. Испытания на жаростойкость проводили в атмосферной печи при температурах 400 и 600 °С в течение 100 ч. Микроструктуры исследовали на оптическом микроскопе Olympus GX500 с разрешением $\times 500$ и $\times 1000$. Толщину покрытия определяли при помощи специального программного обеспечения для анализа изображений SIAM. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре с монохроматическим $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучением. Диапазон сканирования в интервале углов $2\theta=10\text{--}80$ градусов. Рабочий режим дифрактометра следующий: напряжение 40 кВ, ток 200 мА, продолжительность экспозиции 1,5 с. Далее приведен элементный состав катодов для нанесения различных видов покрытий:

TiN	99,9% Ti
TiN–Ti–TiN	99,9% Ti
(Ti–Al–Mo)N	Ti – основа, 6% Al, 4% Mo
(Ti–Al)N+до 2% церия	Ti – основа, 30% Al
(Ti–Zr)N+~1% иттрия	50% Ti, 49% Zr

Результаты и обсуждение

Проведены испытания на износостойкость при температурах 400 и 600 °С образцов из сталей ЭП678 и ЭП517 соответственно с различными покрытиями по методу «шар по диску» (контртело – шарик из карбида WC диаметром 6 мм). Нагрузка составила 10 Н, скорость скольжения диска 0,1 м/с. Результаты испытаний приведены в табл. 1 и 2.

При температуре 400 °С все износостойкие покрытия показывают высокие результаты: износостойкость основы повышается в 10–12 раз. Монослойное покрытие TiN и слоистое TiN+Ti+TiN показывают приблизительно одинаковый уровень линейного износа, что свидетельствует о том, что на износостойкость преимущественно работает верхний слой покрытия.

Таблица 1

Результаты испытаний на износостойкость при температуре 400 °С образцов из стали ЭП678 с износостойкими покрытиями

Вид покрытия	Среднее значение линейного износа, мкм	Износостойкость покрытия относительно основы
Без покрытия	10	–
(Ti–Al–Mo)N	1	10
(Ti–Zr)N	1	10
TiN	0,8	12,5
TiN+Ti+TiN	1	10

Таблица 2

Результаты испытаний на износостойкость при температуре 600 °С образцов из стали ЭП517 с износостойкими покрытиями

Вид покрытия	Среднее значение линейного износа, мкм	Износостойкость покрытия относительно основы
Без покрытия	14,8	–
(Ti–Al–Mo)N	2	7,4
(Ti–Al)N	10	1,48
(Ti–Zr)N	2,5	5,92
TiN	3,5	4,23

Показано, что при повышении температуры испытаний до 600 °С линейный износ основы без покрытия возрастает, несмотря на то, что данная температура не превышает рабочую температуру материала основы. При более высокой температуре испытаний износостойкость обычного нитрида титана начинает снижаться, в отличие от многокомпонентных нитридов (Ti–Al–Mo)N и (Ti–Zr)N, по-прежнему в несколько раз повышающих износостойкость основы. Покрытие нитридом (Ti–Al)N показало неудовлетворительные результаты по износостойкости.

Проведены испытания на жаростойкость покрытий на основе нитрида титана при температурах 400 и 600 °С. Результаты испытаний представлены в табл. 3 и 4 и на рис. 1 и 2.

Таблица 3

Среднее удельное изменение массы образцов из сплава ЭП678 с износостойкими покрытиями после испытаний на жаростойкость

Вид износостойкого покрытия	Значения среднего удельного изменения массы образцов, г/м ² , в течение, ч	
	50	100
Без покрытия	0,4	0,68
(Ti–Al–Mo)N	0,14	0,27
(Ti–Zr)N	0,38	0,45
TiN–Ti–TiN	0,24	0,34
TiN	0,55	0,64

Результаты испытаний на жаростойкость при 400 °С показывают, что образцы стали ЭП678 с покрытиями на основе многокомпонентных нитридов (Ti–Al–Mo)N и (Ti–Zr)N имеют меньший средний привес, по сравнению с монослойным покрытием TiN. Удовлетворительный результат показало также слоистое покрытие TiN–Ti–TiN.

Таблица 4

Среднее удельное изменение массы образцов из сплава ЭП517 с износостойкими покрытиями после испытаний на жаростойкость

Вид износостойкого покрытия	Значения среднего удельного изменения массы образцов, г/м ² , в течение, ч	
	50	100
Без покрытия	0,36	0,36
(Ti–Al)N	1,66	2,77
TiN	0,78	0,94
(Ti–Al–Mo)N	0,15	0,20
(Ti–Zr)N	4,01	1,31

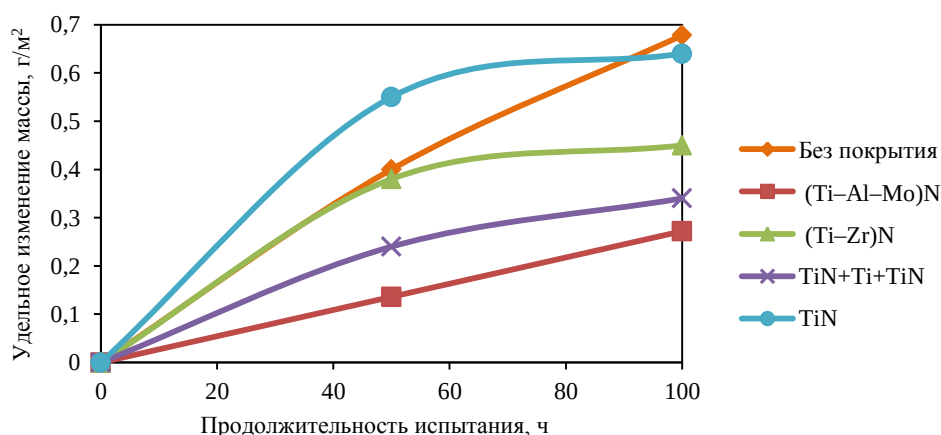


Рис. 1. Зависимость удельного изменения массы образцов из стали ЭП678 с износостойкими покрытиями при испытании на жаростойкость при температуре 400 °С в течение 100 ч

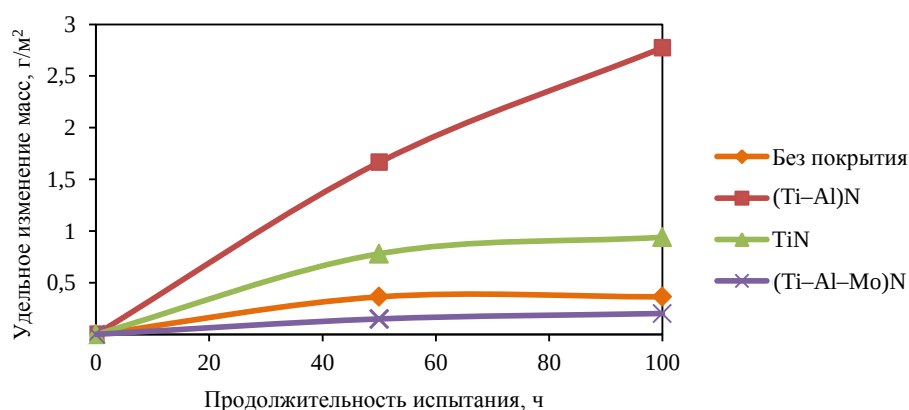


Рис. 2. Зависимость удельного изменения массы образцов из стали ЭП517 с износостойкими покрытиями при испытании на жаростойкость при температуре 600 °С в течение 100 ч

Результаты испытаний на жаростойкость при 600 °С показывают, что из представленных покрытий нитрид (Ti-Al-Mo)N имеет наименьший удельный привес, который сопоставим с привесом, полученным при 400 °С. Покрытия с нитридами TiN и (Ti-Al)N показали значительный удельный привес, по сравнению с основой без покрытия, а покрытие (Ti-Zr)N в результате окисления осыпалось.

На рис. 3 приведены микроструктуры износостойких многокомпонентных покрытий на основе нитрида титана в исходном состоянии.

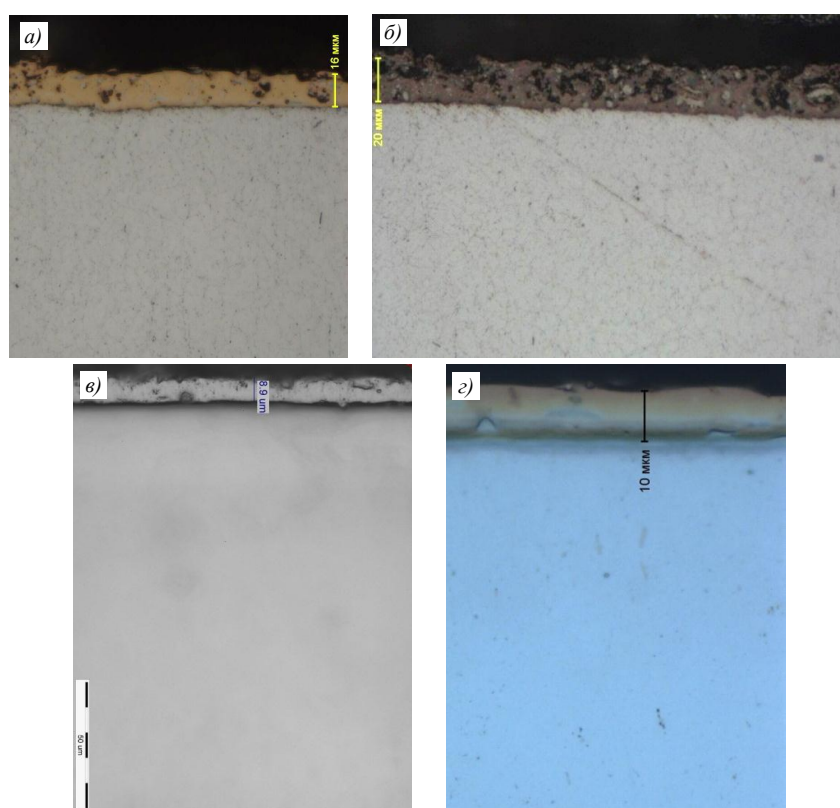


Рис. 3. Микроструктура (а-г — $\times 500$; г — $\times 1000$) покрытий на стали ЭП517Ш: а — (Ti-Al-Mo)N; б — (Ti-Al)N; в — TiN; г — (Ti-Zr)N

По результатам металлографических исследований установлено, что толщина износостойких покрытий находится в диапазоне от 9 до 20 мкм. Показано также, что

покрытие (Ti–Al)N имеет рыхлую и неоднородную структуру, с большим процентом капельной фазы и визуально с более шероховатой поверхностью, в отличие от покрытия (Ti–Al–Mo)N. У покрытий TiN и (Ti–Al–Mo)N визуально сходная морфология, в том числе дефектов, по причине доминирующего содержания титана (не менее 90%), как и у покрытия (Ti–Zr)N, поскольку титан и цирконий обладают сходными параметрами кристаллической решетки и образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов.

Проведены исследования фазового состава износостойких покрытий на основе многокомпонентных нитридов титана. На рис. 4 и 5 приведены дифрактограммы исследованных покрытий.

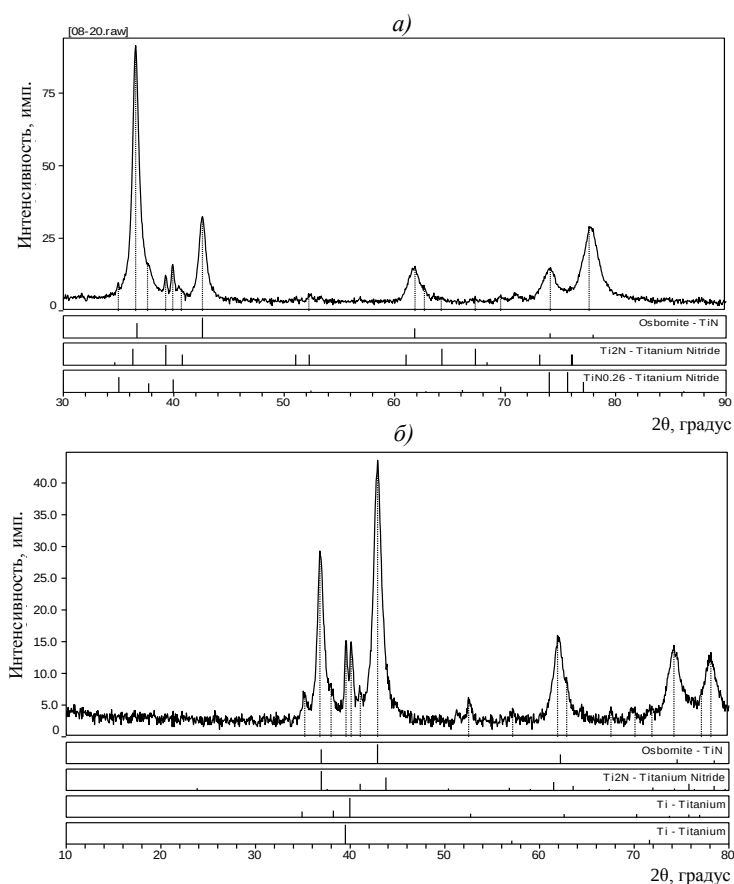


Рис. 4. Дифрактограмма покрытий TiN (а) и (Ti–Al–Mo)N (б) в исходном состоянии

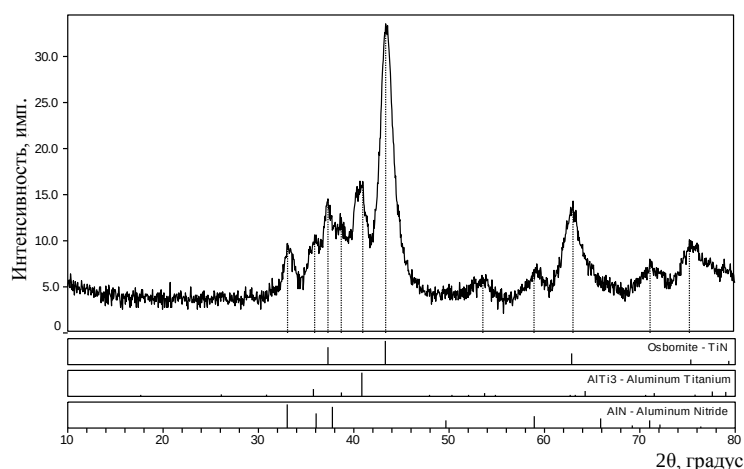


Рис. 5. Дифрактограмма покрытия (Ti–Al)N в исходном состоянии

Основной фазой в покрытиях TiN и (Ti–Al–Mo)N является нитрид титана TiN, также присутствует небольшое количество нитрида титана Ti₂N. Покрытие (Ti–Al–Mo)N обладает отличающейся от нитрида TiN текстурой <200>, что может быть связано с присутствием в его решетке атомов алюминия [10]. Небольшое количество алюминия в исходном сплаве (до 6–7%) позволяет полностью растворить его в фазе TiN, при этом повышая жаростойкость нитрида и его термостабильность.

По результатам фазового анализа в образце с покрытием (Ti–Al)N выявлена фаза AlN, которой нет в покрытии (Ti–Al–Mo)N. Повышенное содержание алюминия в исходном сплаве (~30%) не позволяет растворить его в решетке нитрида титана при осаждении покрытия, следовательно, формируется отдельная фаза AlN, которая является менее твердой, чем нитрид титана (HV=1200 единиц против 2000 у TiN), что в целом снижает износостойкость покрытия.

По результатам испытаний на износостойкость установлено, что температура ~400 °C является рабочей для монокомпонентного нитрида титана. При данной температуре многокомпонентные композиции не имеют какого-либо преимущества. При повышении температуры испытаний до 600 °C можно наблюдать, что отдельные многокомпонентные износостойкие покрытия, такие как (Ti–Al–Mo)N и (Ti–Zr)N, обладают преимуществом по износостойкости по сравнению с монослойным покрытием TiN. Между тем установлено, что покрытие (Ti–Zr)N имеет низкую жаростойкость вследствие того, что входящий в его состав нитрид ZrN активно окисляется при температуре >450 °C [11]. Покрытие (Ti–Al)N, содержащее в исходном сплаве до 30% алюминия, демонстрирует низкие износостойкость и жаростойкость, в отличие от покрытия (Ti–Al–Mo)N с содержанием алюминия в исходном катоде не более 6%. Рентгеноструктурные исследования покрытий (Ti–Al–Mo)N и (Ti–Al)N показали наличие основной фазы TiN. В покрытии (Ti–Al)N выявлена фаза AlN, имеющая более низкую твердость, по сравнению с покрытием TiN, что привело к разупрочнению покрытия в результате трения. С присутствием алюминия вне твердого раствора в виде AlN, за счет оттягивания атомов азота на себя из решетки фазы TiN, повысилась плотность дефектов [13], что в свою очередь увеличило доступ кислорода в покрытие и скорость окисления (подтверждено испытаниями на жаростойкость). В целом легирование нитрида титана алюминием повышает его износо- и жаростойкость до температуры ~600 °C, однако только в случае присутствия алюминия непосредственно в твердом растворе TiN [11].

Заключения

1. Установлено, что слоистая конструкция износостойкого покрытия типа TiN–Ti–TiN на основе нитридов титана является более жаростойкой, по сравнению с монослойной, так как наличие более плотного металлического слоя из титана создает барьер для кислорода. Перспективными покрытиями являются многокомпонентные нитриды с чередующимися слоями (особенно CrN): такая конструкция затрудняет диффузию кислорода [14, 15]. Основываясь на результатах работы [11], можно сделать заключение, что максимальный температурный диапазон использования многокомпонентных нитридов на конструкционных сталях в качестве износостойкого покрытия ограничивается температурой 600 °C.

2. Многокомпонентный нитрид титана, осажденный на стальную подложку при температурах формирования не более 600–650 °C, с содержанием алюминия, большим предела растворимости в твердом растворе TiN, не обладает высокими износо- и жаростойкостью при температурах испытаний 400–600 °C. Вместо формирования в покрытии высокотемпературных металлокерамических гексагональных фаз Ti₂AlN и Ti₄AlN₃, описанных в работе [11], образуется хрупкий нитрид алюминия.

3. Установлено, что покрытие на основе многокомпонентного нитрида титана типа (Ti–Al–Mo)N с содержанием алюминия и других упрочняющих элементов в пределах растворимости в основной фазе TiN можно применять в парах трения авиационных ГТД типа «вал–втулка» из конструкционных сталей в ГТД при температуре эксплуатации до 600 °С, повышая износостойкость до 7 раз.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 60–70.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора газотурбинных двигателей // Электрометаллургия. 2016. №10. С. 23–38.
3. Мубояджян С.А., Горлов Д.С., Щепилов А.А., Коннова В.И. Исследование демпфирующей способности ионно-плазменных покрытий // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S5. С. 67–72. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-67-72.
4. Матвеев П.В., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Защитные жаростойкие покрытия для сплавов на основе интерметаллидов никеля // Авиационные материалы и технологии. 2013. №2. С. 12–15.
5. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
6. Косьмин А.А., Будиновский С.А., Мубояджян С.А. Жаро- и коррозионностойкое покрытие для рабочих лопаток турбины из перспективного жаропрочного сплава ВЖЛ21 // Авиационные материалы и технологии. 2017. №1 (46). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-17-24.
7. Мубояджян С.А. Особенности осаждения из двухфазного потока многокомпонентной плазмы вакуумно-дугового разряда, содержащего микрокапли испаряемого материала // Металлы. 2008. №2. С. 20–34.
8. Мубояджян С.А. Эрозионностойкие покрытия для лопаток компрессора ГТД // Металлы. 2009. №3. С. 3–20.
9. Александров Д.А., Артеменко Н.И. Износостойкие покрытия для защиты деталей трения современных ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №10 (46). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.12.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-6-6.
10. Лучанинов А.А., Стрельницкий В.Е. Покрытия системы Ti–Al–N, нанесенные PVD методами // Физика и инженерия поверхности. 2012. Т. 10. №1. С. 4–21.
11. Васильев В.В., Коваленко В.И., Лучанинов А.А. и др. Механические свойства и эрозионная стойкость вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al)N, модифицированных иттрием // Вопросы атомной науки и техники. 2011. №4. С. 160–164.
12. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
13. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Базылева О.А. Материалы для высокотеплонагруженных деталей газотурбинных двигателей // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 13–19.
14. Hovsepian P.Eh., Ehasarian A.P., Braun R. et al. CrAlYN/CrN nanoscale multilayer PVD coatings produced by the combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering technique for environmental protection of γ -TiAl alloys // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 204. Is. 16–17. P. 2702–2708.
15. Swadźba L., Maciejny A., Formanek B. et al. Influence of coatings obtained by PVD on the properties of aircraft compressor blades // Surface and Coatings Technology. 1996. Vol. 78. Is. 1–3. P. 137–143.

УДК 629.7.023

Я.С. Кузин¹, М.А. Фомина¹, И.А. Козлов¹, А.Е. Кутырев¹

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННОГО
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ,
СФОРМИРОВАННОГО НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ
СИСТЕМЫ Al–Cu–Mg–Li**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-70-79

Проведены исследования плазменного электролитического оксидного покрытия, формируемого с применением силикатно-фосфатного электролита на образцах листового полуфабриката из алюминий-литиевого сплава 1441-T1. Установлено, что толщина покрытия имеет линейную зависимость от времени в интервале от 30 до 165 мин. Проведен анализ химического состава и механизма формирования плазменного электролитического покрытия. Исследование его структуры позволило установить зависимость свойств (микротвердость, сопротивление пробоя) от пористости и других внутренних дефектов.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, оксидирование, покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, микротвердость покрытия, механизм роста покрытия.

Ya.S. Kuzin¹, M.A. Fomina¹, I.A. Kozlov¹, A.E. Kutyrev¹

**STRUCTURE AND PROPERTIES
OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDE COATING
FORMED ON ALUMINUM ALLOY OF Al–Cu–Mg–Li SYSTEM**

In work researches of the plasma electrolytic oxide covering formed with application of silicate and phosphatic electrolit on samples of a sheet semi-finished product from aluminum – a lithium alloy 1441-T1 are conducted. It is established that thickness of a covering has linear dependence on time in the range from 30 till 165 min. The analysis of a chemical composition and the mechanism of formation of a plasma electrolytic covering is carried out. Research of structure of a covering allowed to establish dependence of properties (microhardness, breakdown resistance) from porosity and other internal defects.

Keywords: aluminum alloys, conversion coatings, oxidation, coatings, plasma electrolytic oxidation, microhardness of the coating, mechanism of coating growth.

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

Алюминиевые сплавы в настоящее время являются основным конструкционным материалом авиационной техники [1]. С целью повышения прочностных, весовых, коррозионных и технологических свойств алюминиевых сплавов на протяжении более 100 лет по всему миру ведутся работы по совершенствованию их химического состава [2–4], технологии выплавки [5–7], деформации [8–10], термической обработки [11, 12], химической и электрохимической обработки [13–15]. Наиболее интересным и интенсивно развивающимся направлением для алюминиевых сплавов авиационного назначения безусловно является развитие алюминий-литиевых сплавов. Академик РАН И.Н. Фридляндер во второй половине прошлого века в своих трудах [16, 17] прогнозировал перспективы

успешного освоения свариваемых алюминий-литиевых сплавов взамен традиционно применяемых [18–20]. На протяжении последних десятилетий в России и за рубежом активно ведутся исследования в области разработки и освоения технологий изготовления полуфабрикатов из алюминий-литиевых сплавов.

Мировые производители авиационной и космической техники, начиная с 1980-х гг., расширяют номенклатуру деталей и сборочных единиц из алюминий-литиевых сплавов [21–23]. Данные материалы нашли широкое применение в качестве обшивочных листов фюзеляжа, панелей крыла и в ряде элементов силового набора планера изделий авиационной техники.

Совершенствуются и технологии защиты алюминиевых сплавов неметаллическими неорганическими покрытиями [14, 24–27]. Нанесение таких покрытий происходит преимущественно за счет химических или электрохимических процессов окисления в растворах электролитов [28]. Следует отметить, что технология плазменного электролитического оксидирования является одной из самых прогрессивно развивающихся в последнее время технологий защиты легких сплавов от коррозии [29–32]. Покрытия, формируемые по технологии плазменного электролитического оксидирования, позволяют обеспечить высокую износостойкость поверхности алюминиевых сплавов, при этом используемые электролиты практически не содержат вредных химических соединений [33–35].

Однако в настоящее время крайне мало известно о протекании процесса плазменного электролитического оксидирования на алюминий-литиевых сплавах и влиянии их химического состава на структуру и свойства покрытия [36–38]. Отечественные и зарубежные научные коллективы в основном работают с малолегированными сплавами или чистым алюминием [39–41]. Данный факт обусловлен чрезвычайным многообразием способов реализации процесса плазменного электролитического оксидирования за счет варьирования токовых режимов и составов электролитов. При этом влиянию фазового и химического составов поверхности сплавов на свойства плазменного электролитического оксидного покрытия при исследованиях уделяется крайне мало внимания. Поэтому изучение свойств данного покрытия, формируемого на поверхности алюминиевого сплава системы Al–Cu–Mg–Li, является весьма актуальной задачей, а полученные результаты позволят уточнить дальнейшие направления развития технологии плазменного электролитического оксидирования применительно к алюминий-литиевым сплавам.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.1. «Экологически безопасные, плазменные электролитические покрытия для легких сплавов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [42].

Материалы и методы

Исследования проводили на образцах из листового полуфабриката толщиной 3 мм алюминий-литиевого сплава 1441-T1 (на каждый вариант исследований использовали по 5 и более образцов).

Содержание основных легирующих элементов в сплаве 1441-T1, % (по массе):

Al	Mg	Cu	Li
Основа	0,9	1,8	1,8

Подготовку поверхности образцов перед нанесением плазменного электролитического оксидного покрытия проводили с помощью травления образцов в растворе щелочи при температуре 50–55 °С с последующим снятием шлама в растворе азотной кислоты при температуре 20–25 °С.

Формирование на поверхности образцов из алюминиевого сплава 1441-T1 плазменного электролитического оксидного покрытия осуществляли при температуре от 20 до 25 °С в водном растворе электролита, имеющего следующий состав: 10 г/л натриевого жидкого стекла, 10 г/л гидроксида натрия и 5 г/л тринатрийфосфата. Нанесение покрытий проводили в ваннах из поливинилхлорида, оборудованных системой поддержания постоянной температуры растворов электролита.

В качестве источника тока использовали установку плазменного электролитического оксидирования MicroArc-3.0 производства ООО НПП «ИНСИТЕК» (Россия), которая обеспечивает амплитуду катодного и анодного поляризующих импульсов до 600 В. Значения плотности тока, длительности импульсов, соотношений амплитуд анодного и катодного импульсов тока для всех исследуемых вариантов оставались неизменными.

Анализ топографии поверхности плазменного электролитического покрытия осуществляли методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) с применением оптического профилометра Plu NEOX Sensofar-Tech. Толщину плазменного электролитического оксидного покрытия измеряли вихретоковым методом с применением толщиномера MiniTest 2100 и датчика N02. На каждую сторону образца приходилось не менее 5 измерений.

Среднее значение потенциала пробоя покрытий определяли по результатам не менее 5 измерений с помощью универсальной пробойной установки УПУ-5М (ООО НПП «НИТА», Россия).

Исследование структуры покрытия проводили на поперечных шлифах образцов с покрытием методом растровой микроскопии на растровом электронном микроскопе в режимах вторичных (SEI) и обратноотраженных (BEC или COMPO) электронов.

Микротвердость поверхности определяли по величине отпечатка внедряемого индентора при заданной и постоянной нагрузке 0,0981 Н в течение 15 с методом Виккерса на микротвердомере фирмы Emco-test DuraScan. В качестве индентора использовали четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине, равным 136 градусов. Количество точек измерения составляло не менее 5 на каждый образец.

Результаты и обсуждение

Проведенные наблюдения за поверхностью образцов из алюминий-литиевого сплава 1441-1Т при реализации процесса плазменного электролитического оксидирования позволили установить, что, как и для других сплавов, наблюдаются несколько стадий формирования оксидного слоя, включающих люминесценцию (рис. 1, а), многочисленные микроплазменные разряды на всей поверхности (рис. 1, б) и последующее их количественное уменьшение (рис. 1, в).

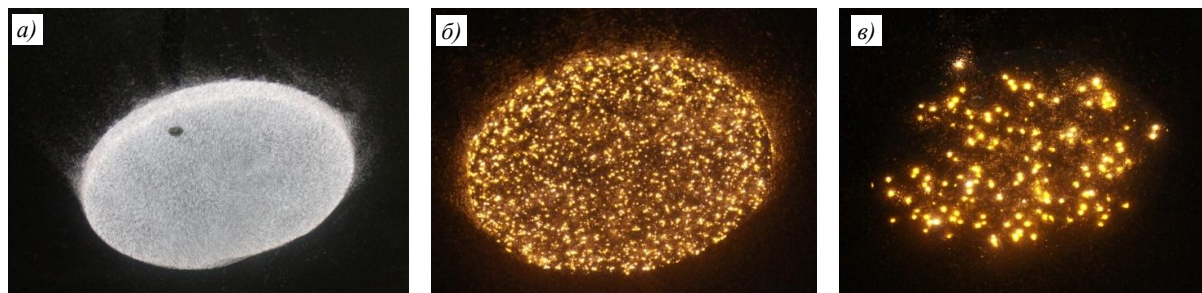


Рис. 1. Внешний вид образцов из сплава 1441-T1 в процессе реализации плазменного электролитического оксидирования после 5 (а), 30 (б) и 60 мин (в) оксидирования

Анализ внешнего вида покрытия после 30, 60, 120 и 165 мин оксидирования показал, что на образцах формируется светло-серое оксидное покрытие. При этом после 30 мин оксидирования покрытие повторяет структуру алюминиевого сплава, отчетливо видны зерна. В дальнейшем с увеличением продолжительности оксидирования, а следовательно и толщины покрытия, внешний вид становится однотонным – серым.

При анализе линейной зависимости толщины покрытия от продолжительности его нанесения установлено, что данная зависимость сохраняется до 165 мин оксидирования. После 30 мин толщина плазменного электролитического оксидного покрытия составляет $\sim(16-18)$ мкм. Дальнейшее увеличение продолжительности формирования покрытия до 60 мин позволяет достичь толщины только 22–24 мкм. Далее толщина покрытия растет с одинаковой скоростью и находится в пределах 48 мкм/ч (рис. 2). При прочих равных технологических параметрах процесса плазменного электролитического оксидирования скорость роста покрытия существенно уступает аналогичному параметру при нанесении покрытия на традиционные сплавы типа Д16-Т или АК6 [30].

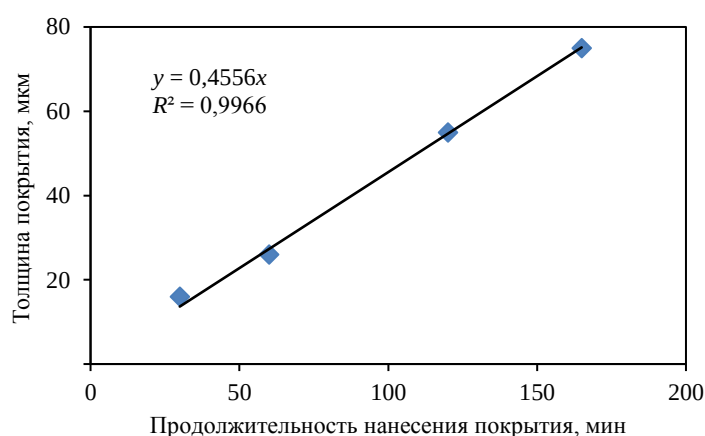


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия от продолжительности нанесения

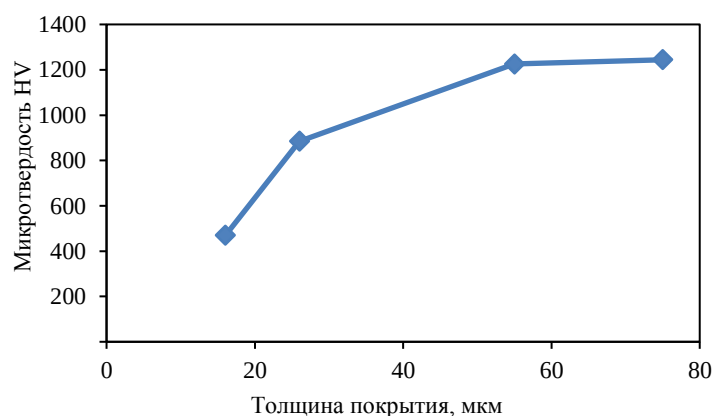


Рис. 3. Зависимость микротвердости плазменного электролитического оксидного покрытия от толщины

Исследования изменения микротвердости плазменного электролитического оксидного покрытия, формируемого на образцах из алюминий-литиевого сплава 1441-Т1 позволили установить, что значение микротвердости покрытия достигает максимума после 120 мин оксидирования и составляет $HV_{0,25} \approx 1250$ (рис. 3). На начальных стадиях

формирования плазменного электролитического оксидного покрытия после 30 мин оксидирования микротвердость составляет порядка HV0,1≈450–490, что превышает в 2 раза значения твердости традиционных анодно-оксидных покрытий, формируемых на сплавах, легированных медью. Дальнейшее увеличение продолжительности оксидирования до 60 мин приводит к возрастанию микротвердости в 2 раза – до HV0,1≈890–900. Во временном интервале от 120 до 165 мин оксидирования значение микротвердости покрытия остается практически неизменным, однако толщина покрытия увеличивается.

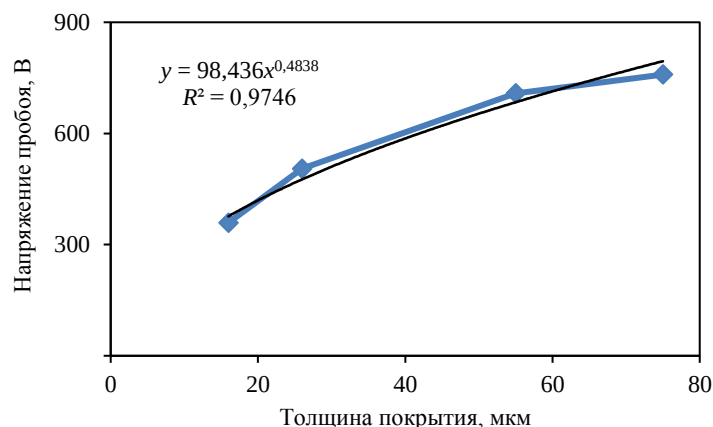


Рис. 4. Зависимость напряжения пробоя от толщины покрытия

В связи с особенностями применения плазменного электролитического оксидного покрытия немаловажными показателями, которые необходимо учесть, являются его диэлектрические свойства. Проведенные исследования сопротивления пробоя покрытия, сформированного на алюминий-литиевом сплаве, позволили установить, что значение данного показателя практически прямо пропорционально зависит от толщины формируемого покрытия, однако после достижения толщины 55 мкм (оксидирование в течение 120 мин) происходит значительное снижение скорости роста сопротивления (рис. 4). Изначально, после 30 мин оксидирования, значение данного показателя находилось в пределах 350–370 В. Дальнейшее увеличение длительности оксидирования, а следовательно и роста покрытия, позволяет достичь пробоя уже при 500–520 В. Максимальное значение диэлектрических свойств сформированного плазменного электролитического оксидного покрытия составляет ~750 В.

С целью обоснования полученных данных проведены исследования микроструктуры (рис. 5) и химического состава (см. таблицу) сформированного плазменного электролитического оксидного покрытия в различных временных промежутках – от 30 до 165 мин.

Анализ микроструктуры покрытия (рис. 5) показал, что оно имеет слоистую структуру, насыщенную дефектами (места проведения анализа химического состава покрытия обозначены значком **х**). При анализе структуры плазменного электролитического оксидного покрытия во времени выявлено, что вплоть до 180 мин оксидирования присутствует несколько слоев: верхний слой остается практически неизменной толщины, у внутреннего слоя толщина увеличивается с течением времени. Кроме того, во внутреннем слое присутствуют каналы миграции ионов металла к поверхности, необходимые для роста плазменного электролитического оксидного покрытия. При этом с течением времени становится меньше каналов в покрытии, а их диаметр увеличивается. Данный эффект предположительно обусловлен возрастанием сопротивления, возникающего

на пути ионов, в связи с увеличением толщины покрытия. В процессе оксидирования этот эффект возможно наблюдать как снижение количества микроплазменных разрядов на поверхности образца (рис. 1, в).

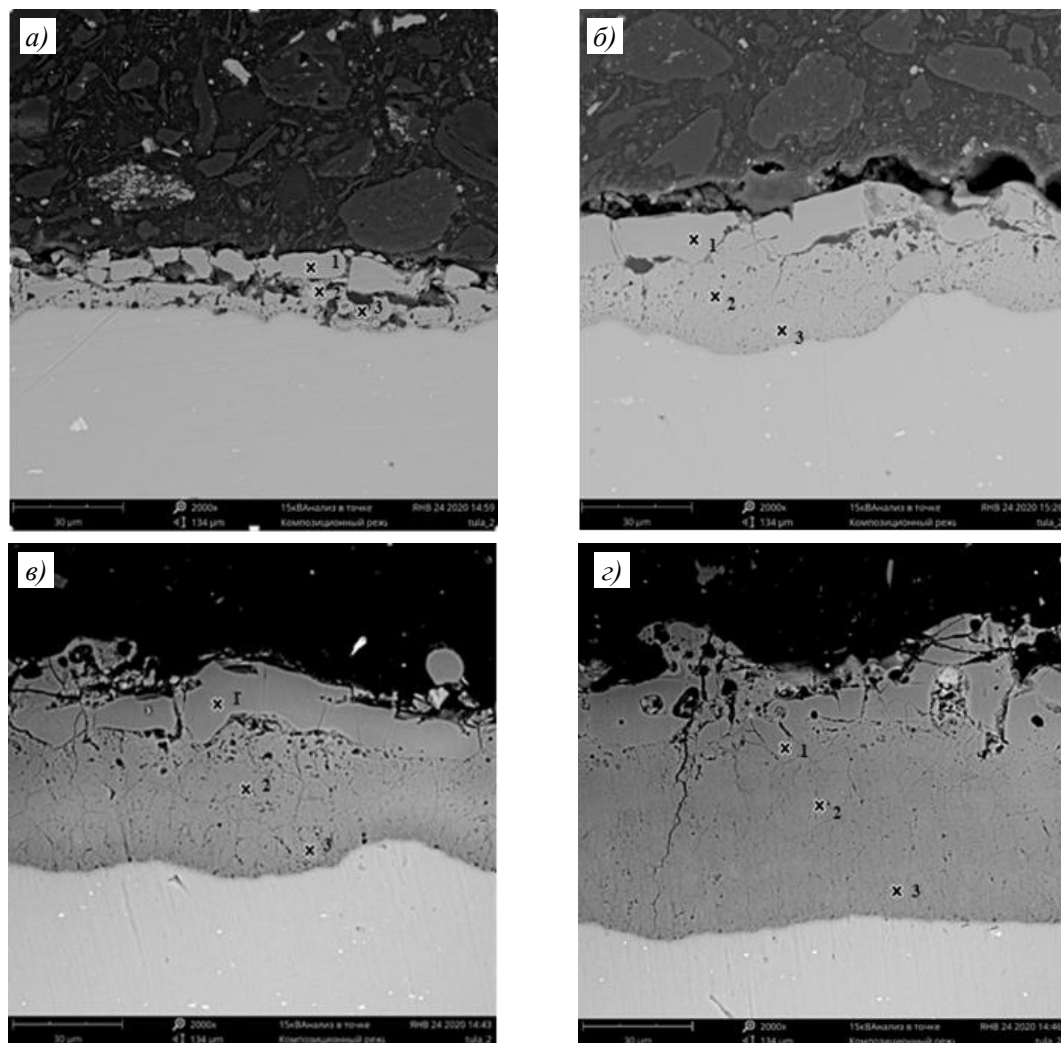
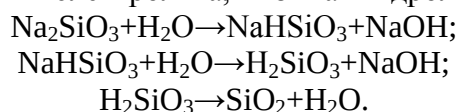


Рис. 5. Микроструктура плазменного электролитического оксидного покрытия, сформированного на сплаве 1441-T1 после 30 (а), 60 (б), 120 (в) и 165 мин (г) оксидирования

Анализ изменения слоев покрытия с течением времени позволил предположить, что в первоначальный момент времени (до 30 мин) в формирование оксидного слоя существенный вклад вносят реакции, реализуемые в катодный полупериод. Так, при наложении тока происходит осаждение солей из электролита и образование диэлектрического слоя. При этом в довольно малый период времени толщина осажденного слоя достигает 5–10 мкм, что создает сопротивление движению заряженных частиц металла к поверхности. Такой барьерный слой провоцирует скопление ионов в местах дефектов пленки и существенный разогрев обрабатываемой поверхности, что приводит к возникновению микроплазменных разрядов (спечение первичного слоя покрытия) (рис. 1, а). В свою очередь термическое воздействие в приповерхностной зоне оказывает воздействие на компоненты электролита, вызывая гидролиз:



Результаты замера химического состава подтверждают предложенный механизм. Верхний слой покрытия характеризуется значительным преобладанием кремния и фосфора. Это соотношение сохраняется вплоть до 165 мин оксидирования.

В связи с тем, что фосфор и кремний осаждаются непосредственно из электролита, верхний слой имеет более плотную структуру. Реализация роста верхнего слоя идет по механизму осаждения оксидов из электролита. Дефекты покрытия наблюдаются только вблизи каналов миграции ионов металла внутреннего слоя. Верхний слой имеет существенное значение при реализации микроплазменных разрядов. Он выполняет барьерную функцию запирающего вентиля и является одним из необходимых условий протекания процесса плазменного электролитического оксидирования.

По достижении необходимой толщины верхнего слоя, приблизительно к 60 мин процесса плазменного электролитического оксидирования, вклад в общую толщину покрытия в большей степени вносит внутренний слой. Миграция ионов позволяет реализовывать процессы образования оксида алюминия.

Содержание химических элементов в получаемом плазменном электролитическом оксидном покрытии в зависимости от продолжительности нанесения

Продолжительность нанесения покрытия, мин	Точка замера	Содержание элементов, % (по массе)							
		O	Al	Si	Na	P	Mg	K	Cu
30	1	43,99	51,86	1,36	0,49	0,19	0,75	0,06	0,17
	2	34,84	54,74	6,57	0,87	1,08	0,75	0,46	0,08
	3	43,68	49,08	4,28	0,63	0,94	0,68	0,27	0,03
60	1	48,54	47,26	2,90	0,37	0,12	0,71	0,10	–
	2	46,40	50,39	1,06	0,73	0,17	0,97	0,27	–
	3	41,17	50,40	2,92	1,05	0,77	0,89	2,17	0,62
120	1	48,51	46,64	3,17	0,48	0,12	0,64	0,18	–
	2	47,48	50,45	0,52	0,54	0,10	0,78	0,03	0,12
	3	47,43	48,06	1,86	0,78	0,24	0,87	0,40	0,35
180	1	48,59	46,71	2,88	0,45	0,15	0,61	0,09	0,05
	2	47,08	50,53	0,44	0,46	0,15	0,71	–	0,06
	3	47,98	44,33	2,73	0,96	0,31	0,75	0,77	–

Анализ химического состава внутреннего слоя покрытия косвенно подтвердил выдвинутое предположение. Установлено, что алюминий существенно преобладает над остальными химическими элементами во внутреннем слое покрытия. Увеличение доли концентрации оксида алюминия в общем объеме покрытия косвенно подтверждается существенным увеличением микротвердости покрытия (рис. 3). Изменение пористости покрытия с увеличением его толщины также связано с преобразованием структуры – с увеличением продолжительности оксидирования структура покрытия уплотняется, что приводит к уменьшению дефектов, содержащих воздух или иные газы. Уплотнение связано с растворением соединений меди и заполнением освободившегося объема оксидом алюминия. Такое преобразование структуры вносит свой вклад в изменение скорости роста сопротивления пробоя.

Заключения

Проведенные исследования показали, что скорость роста плазменного электролитического оксидного покрытия на алюминий-литиевом сплаве является постоянной на протяжении 165 мин оксидирования в силикатно-фосфатном электролите.

Установлена прямо пропорциональная зависимость общей толщины покрытия, формируемого на образцах из алюминий-литиевого сплава 1441-T1, от длительности плазменного электролитического оксидирования. При этом установлено, что механизм роста оксидного покрытия на начальной и конечной стадии отличается.

Результаты исследования микротвердости покрытия на различных временных интервалах плазменного электролитического оксидирования позволили подтвердить предположение о прямой связи данного показателя с химическим составом оксидного покрытия. Максимальное значение твердости достигается к 120 мин и остается практически неизменным при дальнейшем продолжении процесса нанесения, также как и содержание алюминия в покрытии.

Установлено, что снижение объемных дефектов в плазменном электролитическом оксидном покрытии с течением времени оксидирования напрямую влияет на диэлектрические свойства поверхности образцов алюминий-литиевого сплава. Сопротивление пробоя практически прямо пропорционально зависит от толщины формируемого покрытия, однако после достижения толщины 50 мкм происходит значительное снижение скорости роста показателя.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. №8. С. 86–91. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.13.
2. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В., Хохлатова Л.Б., Зайцев Д.В. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // Технология легких сплавов. 2016. №3. С. 7–17.
3. Han L.N., Sui Y.D., Wang Q.D. et al. Effects of Nd on microstructure and mechanical properties of cast Al–Si–Cu–Ni–Mg piston alloys // Alloys Compound. 2017. No. 695. P. 1566–1572.
4. Ключков Г.Г., Грушко О.Е., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Промышленное освоение высокопрочного сплава В-1469 системы Al–Cu–Li–Mg // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2014. №7. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-1-1.
5. Shiju L., Chen H., Jinyu F. et al. Evolution of microstructure and properties of novel aluminum-lithium alloy with different roll casting process parameters during twin-roll casting // Materials Characterization. URL: <http://www.semanticscholar.org/paper/Evolution-of-microstructure-and-properties-of-novel-Li-He> (дата обращения: 16.01.2020). DOI: 10.1016/j.mtl.2018.100203.
6. Jiaqiang H., Junsheng W., Mingshan Z., Kangmin N. Susceptibility of lithium containing aluminum alloys to cracking during solidification // Materialia. 2019. Vol. 5. Article 100203. DOI: 10.1016/j.mtl.2018.100203.
7. Meriç C. Physical and mechanical properties of cast under vacuum aluminum alloy 2024 containing lithium additions // Materials Research Bulletin. 2000. Vol. 35. Is. 9. P. 1479–1494.
8. Ghosh A., Adesola A., Szpunar J.A. Effect of tempering conditions on dynamic deformation behaviour of an aluminium–lithium alloy // Materials & Design. 2015. Vol. 81. P. 1–10.
9. Niraj N., Gurao N.P., Murty N. et al. Microstructure and micro-texture evolution during large strain deformation of an aluminium–copper–lithium alloy AA 2195 // Materials & Design. 2015. Vol. 65. P. 862–868.
10. Odeshi A.G., Tiarniyu A.A., Das D. et al. High strain-rate deformation of T8-tempered, cryo-rolled and ultrafine grained AA 2099 aluminum alloy // Materials Science and Engineering: A. 2019. Vol. 754. P. 602–612.
11. Yang H.L., Ji S.X., Fan Z.Y. Effect of heat treatment and Fe content on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al–Si–Cu alloys // Materials & Design. 2015. No. 85. P. 823–832.
12. Лукин В.И., Иода Е.Н., Пантелеев М.Д., Скупов А.А. Влияние термической обработки на характеристики сварных соединений высокопрочных алюминийлитиевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-6-6.

13. Yoganandan G., Balaraju J.N., Christopher H.C. et al. Electrochemical and long term corrosion behavior of Mn and Mo oxyanions sealed anodic oxide surface developed on aerospace aluminum alloy (AA2024) // *Surface & Coatings Technology*. 2016. No. 288. P. 115–125.
14. Антипов В.В., Чесноков Д.В., Козлов И.А., Волков И.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности алюминиевого сплава В-1469 перед применением в составе слоистого гибридного материала // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №4 (64). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-4-59-65.
15. Ma Y., Zhou X., Liao Y. et al. Effect of anodizing parameters on film morphology and corrosion resistance of AA2099 // *Journal of The Electrochemical Society*. 2016. No. 163 (7). P. 369–376.
16. Фридляндер И.Н., Дриц А.М., Вовнянко А.Г. Новые алюминиевые сплавы для ответственных силовых конструкций самолетов // *Авиационная промышленность*. 1985. №6. С. 56–58.
17. Шалин Р.Е., Фридляндер И.Н., Лещинер Л.Н., Бутусова И.В., Кузнецова Н.Б. Алюминиевые сплавы для пассажирских самолетов // *Авиационная промышленность*. 1988. №6. С. 88–89.
18. Фридляндер И.Н., Лещинер Л.Н., Сандлер В.С., Латушкина Л.В., Воробьев О.И., Никольская Т.И. Структура и свойства сплавов системы Al–Cu–Mg–Li // *Авиационная промышленность*. 1986. №8. С. 59–61.
19. Фридляндер И.Н., Грушко О.Е., Антипов В.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Алюминий-литиевые сплавы // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2008. №8. С. 22–27.
20. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Козлова О.Ю., Пантелеев М.Д., Осипов Н.Н., Клычев А.В. Технологические особенности изготовления деталей из алюминий-литиевого сплава 1441 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №10 (70). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-17-26.
21. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
22. Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 195–211. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211.
23. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г. Слоистые алюмостеклопластики СИАЛ-1441 и сотрудничество с AIRBUS и TU DELFT // *Цветные металлы*. 2013. №9. С. 50–53.
24. Павловская Т.Г., Волков И.А., Козлов И.А., Наприенко С.А. Экологически улучшенная технология обработки поверхности алюминиевых сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2016. №7 (43). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-2-2.
25. Антипов В.В., Петрова А.П., Козлов И.А., Фомина М.А., Волков И.А. Влияние технологических нагревов и способов подготовки поверхности под склеивание на механические свойства алюминиевой фольги из сплава АМг2Н // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №7 (67). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-10-24.
26. Способ получения покрытия на алюминиевых сплавах: пат. 2547983 Рос. Федерация; заявл. 14.04.14; опубл. 10.04.15.
27. Раствор для уплотнения анодно-окисного покрытия алюминиевых сплавов: пат. 2447201 Рос. Федерация; заявл. 05.04.11; опубл. 10.04.12.
28. Дуюнова В.А., Козлов И.А., Оглодков М.С., Козлова А.А. Современные тенденции анодного оксидирования алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2019. №8 (80). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.01.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-8-79-89.
29. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.
30. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2 т. М.: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.

31. Ракоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование легких сплавов // *Металлург.* 2010. №6. С. 58–61.
32. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // *Тр. Моск. ин-та нефти и газа им. И.М. Губкина.* М., 1985. С. 54–56.
33. Jovović J., Stojadinović S., Šišović N.M., Konjević N. Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium // *Surface and Coatings Technology.* 2011. Vol. 206. P. 24–28.
34. Parfenov E.V., Yerokhin A., Nevyantseva R.R., Gorbakov M.V. Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling // *Surface and Coatings Technology.* 2015. Vol. 269. P. 2–22.
35. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films.* 2010. No. 28. P. 766–773.
36. Ying-liang C., Zhi-gang X., Qun W. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy // *Electrochimica Acta.* 2013. No. 107. P. 358–378.
37. Ying-liang C., Jin-hui C., Moke M. High growth rate, wear resistant coatings on an Al–Cu–Li alloy by plasma electrolytic oxidation in concentrated aluminate electrolytes // *Surface & Coatings Technology.* 2015. No. 269. P. 74–82.
38. Voevodin A.A., Yerokhin A.L., Lyubimov V.V. et al. Characterization of wear protective Al–Si–O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment // *Surface & Coatings Technology.* 1996. No. 516. P. 86–87.
39. Stojadinovic S., Vasilic R., Belca I. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodiumtungstate // *Corrosion Science.* 2015. No. 52. P. 250–258.
40. Kang L., Wenfang L., Guoge Z., Wen Z. Effects of Si phase refinement on the plasma electrolytic oxidation of eutectic Al–Si alloy // *Journal of Alloys and Compounds.* 2019. No. 790. P. 650–656.
41. Gulec A.E., Gencer Y., Tarakci M., The characterization of oxide based ceramic coating synthesized on Al–Si binary alloys by microarc oxidation // *Surface & Coatings Technology.* 2015. No. 269. P. 100–107.
42. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии.* 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

УДК 66.017

Н.А. Коврижкина¹, В.А. Кузнецова¹, И.А. Козлов¹,
А.И. Вдовин¹, А.А. Силаева²

ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМАТА СТРОНЦИЯ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-80-88

Изучено влияние силикатных наполнителей на эксплуатационные свойства покрытий на основе защитных полимерных составов (паст) ВП-1 и ВЗП-1 с пониженным содержанием хромата стронция. Показано, что введение микроволластонита положительно сказывается на адгезионной прочности, твердости и водопоглощении полученных покрытий. Установлено, что частичная замена хромата стронция на микроволластонит в составе пасты ВП-1 не приводит к снижению защитных свойств покрытий, а в случае пасты ВЗП-1 позволяет даже повысить их защитные свойства.

Ключевые слова: антикоррозионные лакокрасочные материалы, силикатные наполнители, микроволластонит, микротальк, хромат стронция, импедансная спектроскопия, физико-механические свойства, адгезионные свойства, защитные свойства, водопоглощение.

N.A. Kovrizhkina¹, V.A. Kuznetsova¹, I.A. Kozlov¹,
A.I. Vdovin¹, A.A. Silaeva²

INFLUENCE OF SILICATE FILLERS ON OPERATIONAL PROPERTIES OF COATINGS BASED ON PROTECTIVE POLYMERIC PASTES WITH THE LOWERED CONTENT OF STRONTIUM CHROMATE

In this article influence of silicate fillers on operational properties of coatings, based on protective polymeric pastes VP-1 and VZP-1 with the lowered content of strontium chromate is studied. It is shown that microwollastonite introduction positively affects the adhesive durability, hardness and water absorption of the received coatings. It is established that partial replacement strontium chromate on microwollastonite as a part of VP-1 paste does not lead to decrease in protective properties of coatings, and in case of VZP-1 paste - allows to increase protective properties of coatings.

Keywords: anticorrosive paint and varnish materials, silicate fillers, microwollastonite, microtalc, strontium chromate, impedance spectroscopy, physicommechanical properties, adhesive properties, protective properties, water absorption.

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева» [Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia]; e-mail: rector@muctr.ru

Введение

Известно, что пигменты и наполнители оказывают значительное влияние на защитные свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП). Несмотря на тот факт, что многие пигменты (хроматные, фосфатные, железоксидные и др.) за годы применения отлично

зарекомендовали себя в качестве эффективных ингибиторов коррозии, требования к их безопасности для окружающей среды и организма человека постоянно возрастают [1, 2]. Ужесточение экологического законодательства, резко ограничивающего содержание токсичных компонентов в рецептурах, требует разработки экологически чистых лакокрасочных материалов (ЛКМ), обеспечивающих долговременную защиту конструкций [3, 4], что особенно актуально для антикоррозионных ЛКМ [5]. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений разработки ЛКМ противокоррозионного назначения является использование в их составе новых пигментов ингибирующего типа.

В лакокрасочных материалах в качестве антикоррозионных пигментов широко применяются хроматы – соли хромовой кислоты H_2CrO_4 . Для человека соединения Cr (VI) являются ядовитыми, при попадании на кожу они приводят к воспалению и образованию труднозаживающих язв, а также вызывают общее заболевание организма из-за своего канцерогенного действия. Поэтому в настоящее время особо актуальной является задача замены хроматных пигментов менее токсичными соединениями, не уступающими им по противокоррозионной стойкости [6, 7].

В современных изделиях авиационной техники все более широкое применение находят композиционные материалы, в том числе углепластики. В комбинированных конструкциях они часто находятся в контакте с металлом, что приводит к возникновению контактной коррозии. Для защиты контактов разнородных материалов используют эластичные антикоррозионные составы [8, 9].

Для обеспечения антикоррозионной защиты крепежных соединений (в том числе стального крепежа в кессон-баках), а также контактных пар комбинированных конструкций во ФГУП «ВИАМ» разработаны защитные полимерные пасты ВП-1 и ВЗП-1. Однако они содержат в своем составе токсичные соединения хрома. В связи с этим научный интерес представляет изучение возможности как уменьшения содержания хроматов в рецептуре паст без потери их антикоррозионных свойств, так и повышения эксплуатационных характеристик покрытий на основе составов ВП-1 и ВЗП-1 [10].

Анализ научной литературы позволил выявить, что на сегодняшний день существует большое количество различных пигментов, которые применяются в качестве альтернативы хроматам и способны частично заменить их в рецептурах ЛКМ. Среди множества пигментов и наполнителей такого рода большой интерес для изучения представляет природный силикат кальция (микроволластонит – МВ), поскольку является недорогим и доступным сырьем. Встречается также описание синергического эффекта микроволластонита по отношению к антикоррозионным пигментам, который заключается в усилении их ингибирующих свойств при введении силиката кальция в состав ЛКМ.

Анализ научных литературных данных свидетельствует о положительном влиянии на антикоррозионные свойства ЛКП и микроталька (МТ), который также является доступным, недорогим и нетоксичным сырьем [11].

В статье исследовано влияние силикатных наполнителей (микроталька и микроволластонита) на эксплуатационные свойства покрытий на основе защитных полимерных антикоррозионных составов (паст) ВП-1 и ВЗП-1 с пониженным содержанием хромата стронция.

Работа выполнена в рамках реализации 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») [12].

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны защитные полимерные пасты ВП-1 и ВЗП-1, а также разработанные на их основе защитные полимерные составы с пониженным содержанием хромата стронция.

Каждая из паст представляет собой трехкомпонентную систему, состоящую из ее полуфабриката, модифицирующей добавки и отвердителя аминного типа, смешиваемых перед применением. Полуфабрикат пасты – это суспензия минеральных пигментов (в том числе хроматных) и наполнителей в растворе эпоксикремнийорганической смолы.

Для сохранения антикоррозионных свойств защитных полимерных составов на исходном (или более высоком) уровне были подобраны наполнители, потенциально способные улучшить защитные свойства покрытий, – это природный силикат кальция (микроволластонит) и силикат магния (микротальк) (рис. 1). Согласно работам [13–15], микроволластонит используют в рецептурах антикоррозионных ЛКМ с целью уменьшения количества хромата стронция, поскольку является синергистом по взаимодействию с антикоррозионными пигментами, а микротальк улучшает защитные свойства покрытий за счет своей низкой пористости. Некоторые исследования [16–18] также доказывают положительное влияние введения МВ и МТ на эксплуатационные свойства покрытий (твердость, адгезию и др.).

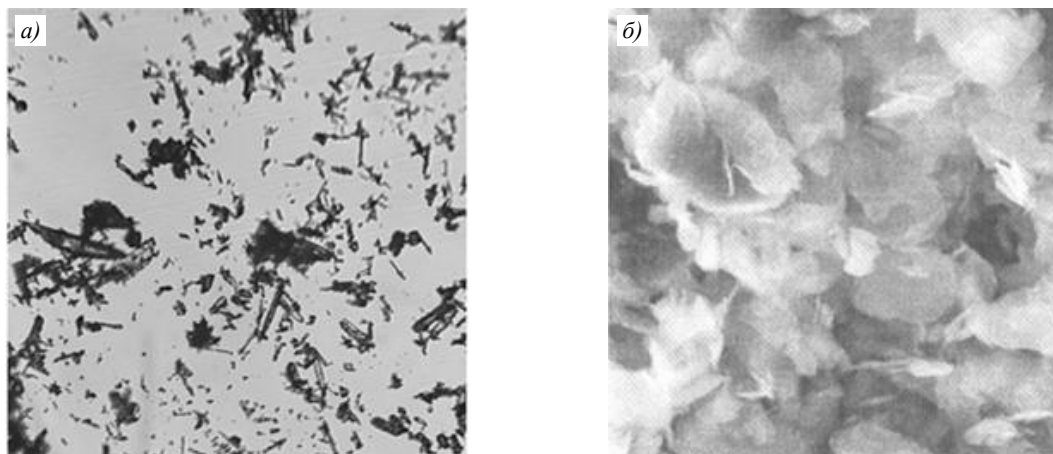


Рис. 1. Частицы микроволластонита марки МИВОЛЛ® 03-97 в микроскопе, средний диаметр частиц 3 мкм (а); фото частиц талька, полученное с помощью электронного микроскопа (б)

Анализ работ [11, 16, 18] позволил выявить, что оптимальное содержание микроволластонита в рецептурах ЛКМ составляет от 2 до 10% (по массе), а среднее содержание микроталька 2–3% (по массе).

Для исследования свойств покрытий на основе защитных полимерных паст на подготовленные образцы наносили составы с помощью шпателя. Отверждение полученных покрытий проводили при комнатной температуре.

Адгезионную прочность данных покрытий определяли с помощью адгезиметра Elcometer 506 по ГОСТ 32299–2013 методом отрыва, а твердость – с помощью маятникового твердомера ТМЛ 2124 (маятник Б) по ГОСТ 5233–89. Определение водопоглощения проводили в соответствии с ГОСТ 21513–76.

Защитные свойства системы покрытий определяли путем ускоренных сравнительных коррозионных испытаний в камере солевого тумана (КСТ) Votsch VSC-1000 при постоянном распылении 5%-ного раствора NaCl и температуре 35 °С. Оценку состояния поверхности образцов осуществляли каждые 24 ч при экспозиции в КСТ.

Электрохимические измерения проводили на универсальном потенциостате-гальваностате SI 1287A, оборудованном анализатором частотного отклика SI 1260 фирмы Solartron Mobrey Ltd (Великобритания), в трехэлектродной ячейке Biologic при комнатной температуре в 3%-ном растворе NaCl; площадь контакта образца с электролитом составляла 10 см². В качестве противоэлектрода использовали платинированную титановую сетку, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М-2 (ГОСТ 05.2234–77), заполненный насыщенным раствором KCl. Рабочая площадь образца составляла 1 см².

Исследования методом импедансной спектроскопии проводили на образцах из стали 30ХГСА размером 100×50 мм, толщина покрытия составляла 40–60 мкм. Измерение импеданса покрытий осуществляли после испытаний в КСТ в течение 24 ч (1 сут), 168 ч (7 сут) и 672 ч (28 сут). При проведении импедансных измерений использовали синусоидальный сигнал амплитудой 100 мВ и в диапазоне частот от 10⁻¹ до 10⁵ Гц.

Результаты и обсуждение

Для проведения исследований изготовлены защитные полимерные составы с пониженным содержанием хромата стронция. В составе ВП-1 содержание хромата стронция уменьшено на 25%, а в составе ВЗП-1 – на 23,5%; кроме того, введены силикатные наполнители в тех же количествах (рис. 2). Исследования полученных экспериментальных составов проводили в сравнении с исходными составами ВП-1 и ВЗП-1.

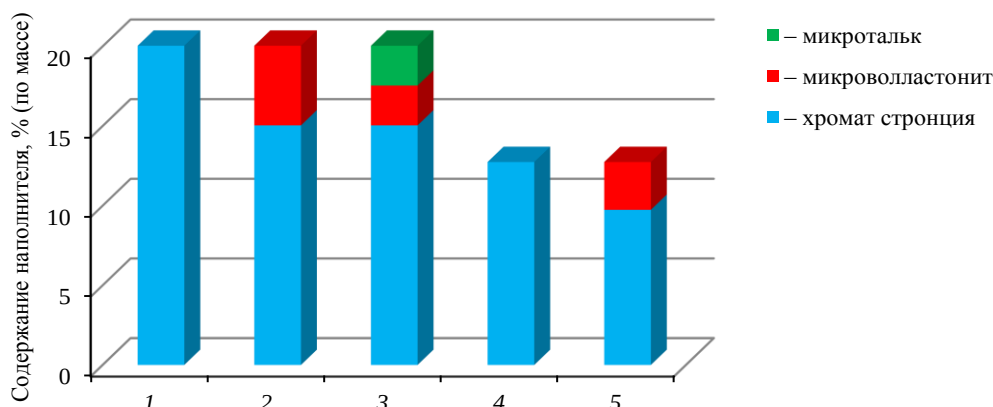


Рис. 2. Содержание хроматных пигментов и силикатных наполнителей в рецептурах защитных полимерных составов: 1 – ВП-1; 2 – ВП-1+МВ; 3 – ВП-1+МВ+МТ; 4 – ВЗП-1; 5 – ВЗП-1+МВ

Защитные свойства покрытий исследовали с помощью метода импедансной спектроскопии [19] и оценивали путем сравнения модуля импеданса при низких частотах $|Z|_f=0,1$ Гц [20]. На рис. 3 представлены результаты импедансной спектроскопии на образцах стали 30ХГСА.

До испытаний в КСТ (рис. 3, а) значения модуля импеданса покрытий на основе защитных полимерных составов ВП-1, ВП-1+МВ и ВЗП-1+МВ находятся на одинаковом уровне, при этом анализируемые значения на основе составов ВП-1+МВ+МТ и ВЗП-1 значительно ниже (на 2–3 порядка).

На рис. 3, б приведены результаты импедансной спектроскопии после 24 ч испытаний в КСТ. Видно, что наиболее высокие защитные свойства среди всех вариантов покрытий на основе защитных полимерных составов наблюдаются у ВП-1. Наименьший модуль импеданса – у ВП-1+МВ+МТ и ВЗП-1. Следует отметить, что уже через 24 ч испытаний покрытие ВЗП-1+МВ проявляет более высокие защитные свойства, чем паста ВЗП-1, что свидетельствует о положительном влиянии микроволластонита на защитные свойства покрытия.

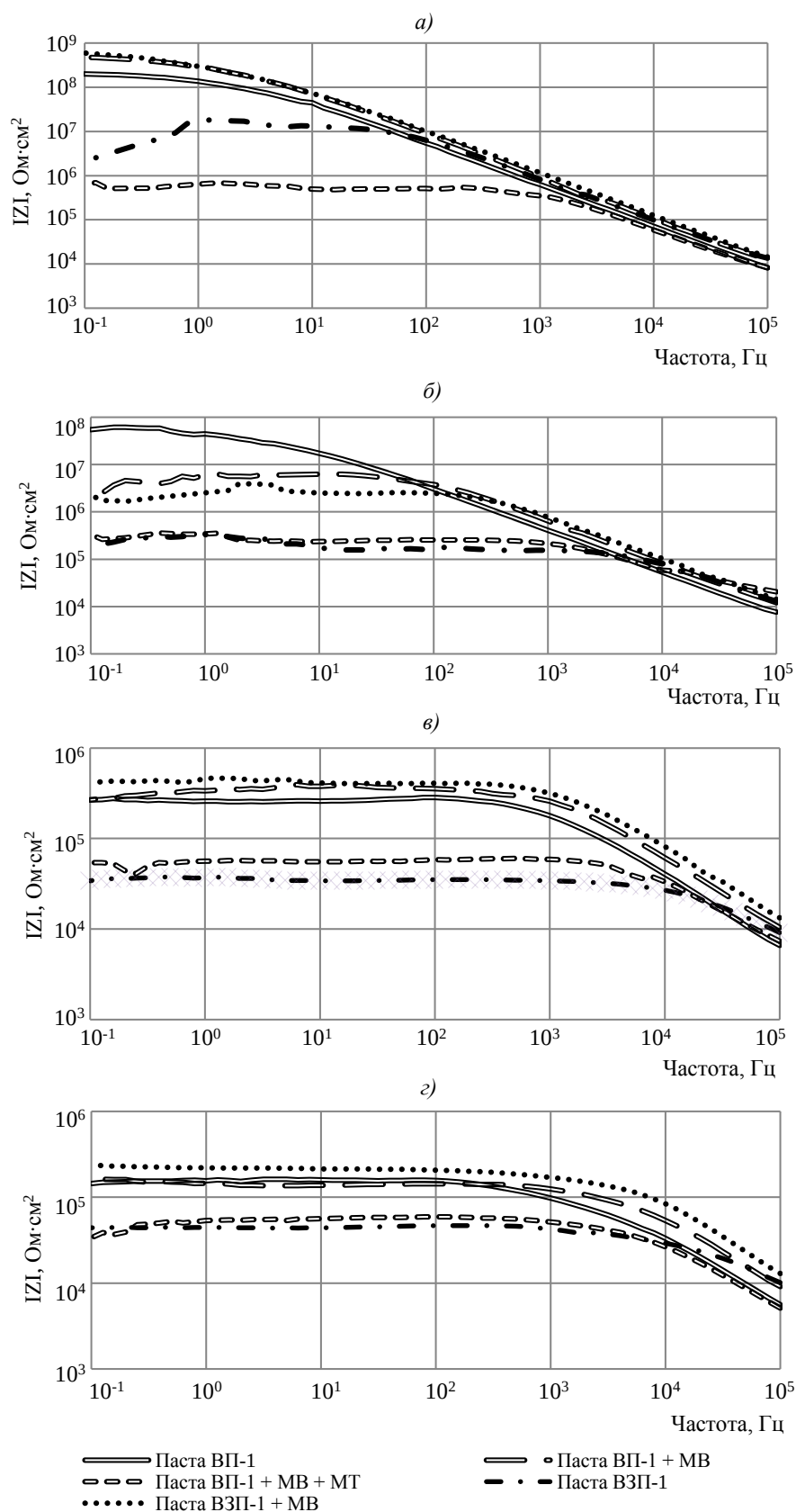


Рис. 3. Результаты импедансной спектроскопии для образцов стали 30ХГСА с покрытием на основе составов: а – до испытаний в КСТ; б – после 24 ч (1 сут); в – после 168 ч (7 сут); г – после 672 ч (28 сут) испытаний в КСТ

На рис. 3, в представлены результаты импедансной спектроскопии после 168 ч испытаний в КСТ. Видно, что защитные свойства покрытий на основе состава ВП-1+МВ находятся на одном уровне со свойствами покрытия на основе состава ВП-1. Введение в рецептуру защитного полимерного состава ВП-1 микроволластонита (взамен хромата стронция) не снижает защитных свойств покрытия, а частичная замена хромата стронция на МВ в составе ВЗП-1 приводит к увеличению модуля импеданса, что свидетельствует о более высоких защитных свойствах полученного покрытия по сравнению с покрытием на основе состава ВЗП-1.

Значение модуля импеданса для покрытия на основе защитного полимерного состава ВЗП-1+МВ оказалось даже выше рассматриваемого значения для покрытия на основе состава ВП-1, имеющего максимальное содержание хромата стронция по сравнению с остальными составами.

Из результатов, представленных на рис. 3 следует, что введение микроталька (в смеси с микроволластонитом) в состав ВП-1 не приводит к повышению защитных свойств покрытий, значение модуля импеданса снизилось, что свидетельствует о негативном влиянии введения смеси МТ и МВ (50/50) в защитные полимерные составы.

В табл. 1 приведены результаты изменения модуля импеданса на стальных образцах после испытаний различных покрытий в КСТ.

Таблица 1

Изменение модуля импеданса на стальных образцах после испытаний покрытий в КСТ

Покрытие на основе состава	Значения модуля импеданса $ Z _{f=0,1 \text{ Гц}}$, Ом·см ² , после испытаний в КСТ			
	исходное	после 24 ч	после 168 ч	после 672 ч
ВП-1	$2,02 \cdot 10^8$	$5,45 \cdot 10^7$	$2,66 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^5$
ВП-1+МВ	$4,77 \cdot 10^8$	$2,65 \cdot 10^6$	$2,67 \cdot 10^5$	$1,49 \cdot 10^5$
ВП-1+МВ+МТ	$6,62 \cdot 10^5$	$3,36 \cdot 10^5$	$5,40 \cdot 10^4$	$3,39 \cdot 10^4$
ВЗП-1	$2,13 \cdot 10^6$	$2,27 \cdot 10^5$	$3,42 \cdot 10^4$	$4,41 \cdot 10^4$
ВЗП-1+МВ	$5,93 \cdot 10^8$	$2,28 \cdot 10^6$	$4,12 \cdot 10^5$	$2,38 \cdot 10^5$

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что:

- частичная замена хромата стронция на микроволластонит в составе ВП-1 позволила сохранить защитные свойства покрытий на исходном уровне, а в составе ВЗП-1 – повысить (значение модуля импеданса увеличилось в 5 раз);
- добавление микроталька в состав ВП-1 привело к уменьшению значения модуля импеданса в 4 раза;
- среди исследованных покрытий наилучшими защитными свойствами обладает покрытие на основе состава ВЗП-1+МВ.

Влияние введения силикатных наполнителей в защитные полимерные составы на водопоглощение полученных покрытий представлено на рис. 4. Видно, что наименьшее значение водопоглощения наблюдается у покрытий на основе составов ВЗП-1 и ВЗП-1+МВ. Введение микроволластонита в состав ВП-1 приводит к уменьшению водопоглощения на 8,1%. Введение микроталька в состав пасты ВП-1 отрицательно влияет на водостойкость покрытия – его водопоглощение увеличивается на 30,6%. Введение МВ в состав ВЗП-1 не повлияло на водостойкость покрытия – его водопоглощение не изменилось.

Результаты определения твердости и адгезионной прочности для различных покрытий (методом нормального отрыва) представлены в табл. 2. Видно, что введение микроволластонита и микроталька привело к улучшению адгезионной прочности

(в среднем на 31%). Наилучший результат (увеличение адгезионной прочности на 59,4%) наблюдается при добавлении МВ в рецептуру состава ВЗП-1. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами, приведенными в исследовании [18], где с увеличением содержания волластонита в пленкообразующем до 10% (по массе) адгезионная прочность возросла в 2,5 раза.

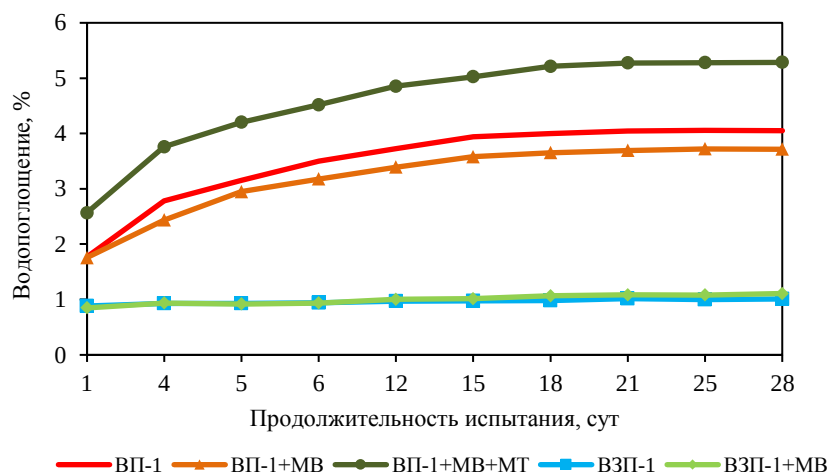


Рис. 4. Зависимость водопоглощения от продолжительности испытаний покрытий на основе различных составов

Таблица 2

Адгезионная прочность и твердость различных покрытий

Покрытие на основе состава	Значения адгезионной прочности		Значения твердости	
	$\sigma_{адг}$, МПа	$\Delta\sigma_{адг}$, %	H, отн. ед.	ΔH , %
ВП-1	1,60	–	0,224	–
ВП-1+МВ	1,98	+23,7	0,304	+35,7
ВП-1+МВ+МТ	1,75	+9,4	0,196	-12,5
ВЗП-1	1,28	–	0,134	–
ВЗП-1+МВ	2,04	+59,4	0,176	+31,3

Введение микроволластонита в рецептуры составов ВП-1 и ВЗП-1 в целом положительно сказалось на твердости покрытий –данный показатель увеличился в среднем на 33% (табл. 2). Однако в случае совместного применения МВ и МТ твердость покрытий незначительно уменьшилась (на 12,5%). Наибольшей твердостью обладает покрытие на основе состава ВП-1+МВ. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами, приведенными в исследовании [17], где показано, что введение волластонита в лакокрасочную композицию повышает твердость покрытия: на 35,5% – при отверждении аминоалкилфенолом (АФ-2) и на 70% – при отверждении гексаметилендиаминном (ГМДА).

Заключения

1. Исследовано влияние силикатных наполнителей на защитные свойства антикоррозионных полимерных составов с пониженным содержанием хромата стронция. С помощью метода импедансной спектроскопии установлено, что частичная замена хромата стронция на микроволластонит в составе ВЗП-1 позволила увеличить защитные свойства покрытий, нанесенных на стальные образцы, а в составе ВП-1 – сохранить

их на исходном уровне. Полученный результат свидетельствует о наличии синергического эффекта микроволластонита по отношению к антикоррозионным пигментам.

2. Исследованы твердость и адгезионная прочность покрытий, полученных на основе защитных полимерных составов. Выявлено положительное влияние замены части хромата стронция на микроволластонит: отмечено повышение данных показателей. Наибольшей адгезией обладает покрытие на основе состава ВЗП-1+МВ, а наибольшей твердостью – покрытие на основе состава ВП-1+МВ.

3. Исследовано влияние введения силикатных наполнителей на водопоглощение покрытий. Установлено, что частичная замена хромата стронция на микроволластонит уменьшает водопоглощение состава ВП-1, а в составе ВЗП-1 – не повышает его. Введение микроталька в состав ВП-1 увеличивает водопоглощение.

4. Установлено, что положительное влияние на эксплуатационные свойства покрытий оказывает именно микроволластонит, введение же микроталька сказывается отрицательно.

Библиографический список

1. Ламбурн Р., Машляковский Л.Н., Фрост А.М. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. СПб.: Химия, 1991. 512 с.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2013. №8. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.02.2020).
4. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // Металлы Евразии. 2010. №2. С. 6–11.
5. Калининская Т.В., Дринберг А.С. Цветные пигменты. М.: ЛКМ-пресс, 2013. 360 с.
6. Сороков А.В. Противокоррозионные свойства синтетических марганец- и фосфонатсодержащих пигментов и грунтовок на их основе: дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казанск. гос. технологич. ун-т, 2003. 118 с.
7. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 214 с.
8. Каблов Е.Н., Каримов С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Коррозия: материалы, защита. 2011. №12. С. 1–7.
9. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Шаповалов Г.Г., Чесноков Д.В. Полимерные составы для защиты от контактной коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2017. №4 (49). С. 70–76. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-70-76.
10. 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. 25–30. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-25-30.
11. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2010. 224 с.
12. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
13. Назаренко В.В. Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛКМ и покрытиях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №1–2. С. 25–33.

14. Акатьева Л.В. Развитие химико-технологических основ процессов переработки сырья для получения силикатов кальция и композиционных материалов: дис. ... д-ра техн. наук. М.: ИОНХ РАН, 2014. 300 с.
15. Полуэктова Е.А. Волластонит – уникальный наполнитель ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №6. С. 24–26.
16. Антикоррозионная композиция: пат. 2405012 Рос. Федерация; заявл. 03.03.09; опубл. 27.11.10.
17. Хасанова А.Р. Влияние модификации эпоксидных композиций волластонитом на твердость материалов для машиностроения // Междунар. молодеж. науч. конф. «XXIII Туполевские чтения (школа молодых ученых)». Казань, 2017. С. 373–376.
18. Коробщикова Т.С., Орлова Н.А. Моделирование механических свойств лакокрасочного материала, наполненного волластонитом // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1–2. С. 62–64.
19. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестник ДВО РАН. 2006. №5. С. 6–16.
20. Козлова А.А., Кузнецова В.А., Козлов И.А., Наприенко С.А., Силаева А.А. Влияние длительных нагревов на свойства защитных покрытий для алюминиевого сплава системы Al–Si–Mg // Авиационные материалы и технологии. 2019. №2 (55). С. 74–80. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-74-80.

УДК 669.017.165

*Е.Н. Каблов¹, Е.А. Лукина¹, А.В. Заводов¹, И.Ю. Ефимочкин¹***ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ WC-Co С СУБМИКРОННЫМ ЗЕРНОМ
В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИРУЮЩИХ ДОБАВОК**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-89-99

Исследованы образцы шести фрез различных производителей из твердосплавного материала системы WC-Co. На основании проведенных исследований построены корреляционные зависимости твердости и коэрцитивной силы от размера зерна карбида WC и удельной межфазной поверхности. Показано, что по значению коэрцитивной силы можно косвенно оценить размер зерна карбида WC. По результатам построения карт и профилей распределения ингибиторов в объеме Co-связки установлен характер данного распределения: ванадий концентрируется преимущественно на границах карбида вольфрама, в то время как хром равномерно распределен по объему Co-связки.

Ключевые слова: твердый сплав, карбид вольфрама, система WC-Co, ингибитор, коэрцитивная сила, Co-связка, твердость.

*E.N. Kablov¹, E.A. Lukina¹, A.V. Zavodov¹, I.Yu. Efimochkin¹***THE FORMATION OF STRUCTURE
IN ULTRAFINE WC-Co CARBIDE MATERIAL
IN THE PRESENCE OF INHIBITORY ADDITIVES**

Samples of 6 milling cutters from different producers made of WC-Co carbide material were studied. Correlation dependences of hardness and coercive force on the size of grain WC and specific interfacial surface are constructed based on the carried out researches. It is shown that the value of the coercive force can indirectly estimate the grain size WC. The results of the mapping and distribution profiles of the inhibitors over the volume of Co-bundles reveal the nature of this distribution: V is concentrated mainly at the borders of tungsten carbide, while the Cr is uniformly distributed over the volume of Co binder.

Keywords: cemented carbide, tungsten carbide, WC-Co, inhibitor, coercive force, Co-binder, hardness.

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

Введение

В России объемы потребления твердосплавного режущего инструмента оцениваются в 13–15 млрд руб. в год. При этом российские производители обеспечивают не более 5% внутреннего рынка, на котором доминируют иностранные компании из Европы, США и Израиля. Причина такого положения – невысокие и нестабильные свойства российского твердосплавного инструмента, уступающего по большинству параметров иностранным аналогам.

Сложившаяся ситуация свидетельствует о практически полной зависимости машиностроительных предприятий от иностранных производителей твердосплавного инструмента. На машиностроительных предприятиях любой отрасли наравне с совершенствованием технологического процесса стоит проблема получения качественных материалов для механической обработки [1, 2].

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама (WC), изобретенные в начале XX в., активно совершенствуются промышленными предприятиями при взаимодействии с научно-прикладными центрами материаловедения [3] и используются в разных производственных сферах. Монокарбиды получали путем спекания и горячего прессования. Поскольку чистый карбид вольфрама весьма твердый и хрупкий, в порошковой металлургии используют металлы, способные образовывать связующую фазу. Введение в исходную порошковую смесь металлической фазы (главным образом кобальта) повышает трещиностойкость и позволяет спекать материал системы WC-Co как жидкофазным методом [4], так и новыми методами: СВЧ-спеканием и электроимпульсным плазменным спеканием [5]. В настоящее время для получения режущего инструмента с субмикронным зерном в основном используют заготовки, полученные методом жидкофазного спекания при температурах выше температур образования эвтектики, согласно диаграмме состояния WC-Co.

Производство твердосплавной продукции является сложным, многостадийным процессом, включающим целый ряд технологических этапов: получение сырья для порошка, измельчение, перемешивание, сушка, прессование, экструзия, удаление связующего, предварительное и окончательное спекание, термообработка и финишная обработка заготовки. Все операции связаны между собой, и любое изменение технологических параметров на одном из этапов может повлиять на формирование окончательной структуры материала, а следовательно, и на его свойства. Приводя свойства конечного продукта, такого как монолитный твердосплавный осевой инструмент, нельзя ограничиваться только свойствами самого материала. Определяющее влияние на стойкость инструмента и длительность его работы оказывает защитное покрытие – его износостойкость и качество поверхности [6–9]. Однако это имеет существенное значение только тогда, когда есть основа в виде твердого сплава со стабильной структурой.

Уникальное сочетание высокой твердости, вязкости разрушения, прочности и износостойкости делает материалы на основе карбида WC незаменимыми в области механической обработки материалов, а именно в производстве твердосплавного инструмента. Комплекс свойств, таких как твердость, теплопроводность, прочность при изгибе, определяется несколькими структурно-фазовыми факторами – размером зерна, долей Co-связки, минимальным количеством свободного углерода и исключением паразитных η -фаз (крупных включений сложных карбидов). С точки зрения управления этими факторами для обеспечения высоких свойств важен в первую очередь процесс жидкофазного спекания. Этот процесс можно разделить на четыре этапа, сопровождающихся уплотнением материала [10]:

- усадка материала за счет дегазации;
- начало спекания в твердом состоянии, т. е. посредством связующей фазы между зернами карбида WC возникает плотный контакт; эта стадия обусловлена диффузией в твердом теле. С повышением температуры пористость уменьшается, растворенный в связующей фазе материал повторно осаждается на нерастворенных зернах;
- достижение температуры плавления связующей фазы – жидкофазное спекание, зерна растворяются в фазе-связке до ее насыщения, крупные зерна растут за счет мелких, структура огрубляется и полностью уплотняется;
- охлаждение, дальнейшее огрубление структуры.

Карбид вольфрама имеет гексагональную кристаллическую структуру (пространственная группа $R\bar{6}m2$) с соотношением параметров решетки c/a , равным 0,976 ($a=0,2906$ нм) [11]. Температура плавления составляет 2776°C . Зерна карбида WC представляют собой монокристалл и огранены плоскостями (0001) и $(1\bar{1}00)$. Кристаллическая структура полярна, с двумя наборами из трех эквивалентных $(10\bar{1}0)$ плоскостей, что придает зернам форму усеченной призмы, ограниченной гранями $(1\bar{1}00)$ [12].

Карбид WC обеспечивает высокую твердость материала. Прочность карбидного каркаса определяется также степенью совершенства контактов между частицами карбида WC, существенно зависящей от ориентационного, размерного и химического соответствия соприкасающихся кристаллографических плоскостей карбида WC и шероховатости граней [13].

Вместе с тем карбид WC проявляет значительную способность к пластической деформации, а также хорошую смачиваемость при контакте с Co, что важно для спекаемости конечного материала, и определяет его свойства.

Микроструктура спеченного продукта имеет вид призматических зерен карбида WC, распределенных в кобальтовой матрице. Ее можно классифицировать как: ультрамелкую (0,2–0,5 мкм), субмикронную (0,5–0,9 мкм), мелкую (1–1,3 мкм), среднюю (1,4–3,4 мкм) и грубую (2,5–5,0 мкм) [14]. Кроме того, для получения заданных свойств большое значение имеет объемная доля Co-связки, которую можно косвенно оценить по величине коэрцитивной силы [15].

Еще одной важной задачей в достижении цели управления свойствами твердосплавного материала является контролирование роста зерна в процессе получения материала. Для предотвращения роста зерна во время спекания в твердые сплавы добавляют ингибиторы роста зерна – карбиды переходных металлов, например VC, Cr₂C₃, NbC, TaC. Особенности механизма замедления роста зерна в присутствии ингибирующих добавок активно обсуждаются в научно-технической литературе, для изучения привлекают исследования с применением высокоразрешающих методов электронной микроскопии. В работе [16] впервые изучен механизм замедления роста зерна карбида WC в присутствии ингибирующей добавки карбида VC посредством исследования методами просвечивающей микроскопии и локального энергодисперсионного анализа границ раздела WC/Co. Рост зерна в ходе жидкофазного спекания происходит по механизму переосаждения через кобальтовую матрицу, также возможно протекание процессов диффузии в твердом теле между зернами WC/WC при уплотнении в ходе спекания, но возможна тонкая прослойка Co между карбидными зернами, а содержание Co на таких границах зависит от их кристаллографической ориентации [17].

Особый интерес представляет исследование границ раздела WC/Co, которые имеют ступенчатое строение, где ступеньки кристаллографически ориентированы определенным образом – по плоскостям {0001} и {10 $\bar{1}$ 0}. Именно на них осаждаются ингибирующие добавки в виде сверхтонких пластин сложных карбидов, замедляя рост зерна карбида WC. Морфология границы формируется в твердом состоянии. Более интенсивное осаждение ингибитора происходит на плоскости (0001). Замедление роста зерна связано с концентрацией ингибитора и перераспределением его атомов между участками границ типа {0001} и {10 $\bar{1}$ 0} [18, 19].

В данной работе проведено сравнение структурно-фазовых параметров отечественного материала и зарубежных аналогов, имеющих субмикронную структуру.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования взяты образцы шести фрез разных производителей, из которых пять импортных (Wa2, Cer, G11, S9, M3) и одна отечественная (A04). Для сравнительного анализа структурно-фазовых параметров твердосплавных материалов исследования проведены следующими методами.

1. Химический анализ материала образцов из твердосплавного материала системы WC–Co проведен рентгенофлуоресцентным безэталонным методом на спектрометре S8 Tiger фирмы Bruker. Содержание углерода определено на газоанализаторе CS-600 фирмы Leco.

2. Рентгеновский фазовый анализ образцов выполнен на рентгеновском дифрактометре Empyrean фирмы PanAlytical в монокроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в геометрии Брэгга-Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы HighScore Plus и структурной базы данных PDF-2.

3. Анализ микроструктуры материала проведен на оптическом микроскопе GX51 фирмы Olympus и на растровом электронном микроскопе Verios 460XHR фирмы FEI. Определение размера зерна проводили методом секущих по ГОСТ 9391–80 с применением программы Image Expert Pro3.

4. Построение карты распределения химических элементов проводили на растровом электронном микроскопе Verios 460XHR, оснащенном энергодисперсионным спектрометром X-Max. Распределение ингибирующих добавок изучено с применением просвечивающего электронного микроскопа Tescan G2 F20 S-TWIN фирмы FEI с аналогичным энергодисперсионным спектрометром.

5. Твердость по Роквеллу по ГОСТ 20017–74 измерена на твердомере Indentec ZHU250CL-S фирмы Zwick/Roell с общим усилием 60 кгс (600 Н).

6. Определение коэрцитивной силы проведено по ГОСТ 24916–81 на гистерезис-графе Permagraph C300 фирмы Magnet-Physik.

Результаты исследований

Анализ химического состава

Химический состав образцов твердосплавного материала по основным элементам и ингибиторам представлен в табл. 1. Все образцы содержат хром в качестве ингибирующей добавки. Ванадий обнаружен в составе материала двух производителей – A04 и G11. Данные образцы также отличаются от остальных исследованных образцов по содержанию углерода: в образцах S9, M3, Wa2 и Cer его содержание составляет ~5,6% (по массе), в то время как в образцах A04 – на 0,2% (по массе) больше, а в G11 – на 0,4% (по массе) меньше.

Таблица 1

Химический состав образцов из твердосплавного материала

Образец	Содержание элементов, % (по массе)				
	C	W	Co	Cr	V
A04	5,80	85,25	8,21	0,44	0,30
Wa2	5,60	84,68	9,32	0,40	–
Cer	5,55	84,52	9,38	0,55	–
G11	5,20	85,56	8,77	0,28	0,19
S9	5,60	85,68	8,31	0,41	–
M3	5,60	84,68	9,04	0,68	–

Содержание углерода в твердосплавных материалах является критически важным параметром для их структуры и свойств и должно укладываться в довольно узкие пределы – от 5,4 до 5,6% (по массе) [10]. Превышение содержания углерода на 0,2% (по массе) может привести к выделению свободного углерода, а обеднение – к выделению сложных карбидов типа $\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$ (η -фаза), что отрицательно влияет на качество материала.

Содержание углерода в карбиде вольфрама согласно диаграмме состояний [20] составляет 6% (по массе). Если допустить, что все ингибирующие элементы полностью растворены в Co-связке, то можно рассчитать содержание углерода, который полностью идет на образование карбида вольфрама, для всех исследованных материалов (табл. 2). Для образца A04 характерно наибольшее отклонение расчетного значения от измеренного, для образца G11 также наблюдается обеднение по углероду.

Таблица 2

Сравнение расчетных и экспериментальных значений содержания углерода					
Образец	Содержание элементов и соединений, % (по массе)				
	(Co+Cr+V)	WC	C _{расч}	C _{эксп}	Δ
A04	8,95	91,05	5,47	5,80	0,33
Wa2	9,72	90,28	5,43	5,60	0,17
Cer	9,93	90,07	5,41	5,55	0,14
G11	9,24	90,76	5,46	5,20	-0,26
S9	8,72	91,28	5,49	5,60	0,11
M3	9,72	90,28	5,43	5,60	0,17

Для всех исследованных образцов основной ингибирующей добавкой является Cr. Наибольшее содержание (в % (по массе)) элементов-ингибиторов характерно для образцов A04: 0,74 (0,44 Cr+0,3 V) и M3: 0,68 Cr. В образце G11 содержится 0,47% (по массе) элементов-ингибиторов: 0,28% (по массе) Cr и 0,19% (по массе) V. Образцы Wa2 и S9 легированы только Cr, % (по массе): 0,40 и 0,41 соответственно.

В фазовый состав, характерный для всех исследованных образцов, входят: карбид WC с гексагональной кристаллической решеткой (P6m2) и фаза на основе Co (γ-фаза) с кубической кристаллической решеткой (Fm3m). В составе образцов также присутствует свободный углерод (графит).

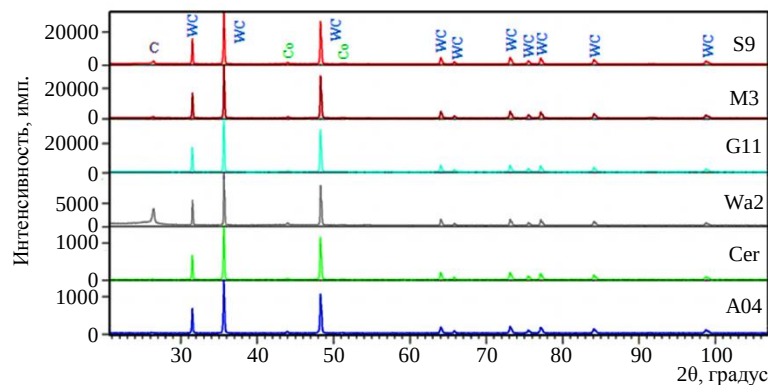


Рис. 1. Рентгенограммы образцов твердосплавных фрез разных производителей

На рентгенограммах (рис. 1) видно, что интенсивность основной линии углерода ($2\theta \approx 26,5$ градуса) в образцах различна. Наибольшую интенсивность эта линия имеет в образце Wa2, что, вероятно, свидетельствует о большем количестве свободного углерода в данном образце, по сравнению с другими образцами.

Исследование микроструктуры

Металлографические исследования на оптическом микроскопе выявили структурную неоднородность материала, характерную для образцов G11 и A04 (рис. 2). На образце A04 наблюдаются одиночные крупные зерна и их скопления. В образце G11 по всему объему распределены «островки» η-фазы (W_3Co_3C), замещающей Co-связку. При этом за счет образования сложного карбида доля зерен карбида вольфрама WC в этих областях уменьшается. Остальные образцы имеют равномерную по размеру зеренную структуру.

Микроструктура изученных образцов представлена на рис. 3 (условия съемки для всех образцов идентичны). Наименьший размер ($0,31 \pm 0,01$ мкм) зерна карбида WC характерен для образца A04, а наибольший ($0,55 \pm 0,01$ мкм) – для образца M3. Остальные образцы имеют приблизительно одинаковый размер зерна: $0,41 \pm 0,01$ мкм (табл. 3).

Образцу A04 с ультрамелким зерном (0,31 мкм) соответствует твердость 92,00 HRA. Все остальные образцы, в том числе и образец M3, имеют твердость в среднем на 1,5 единицы меньше: $90,4 \pm 0,2$ HRA.

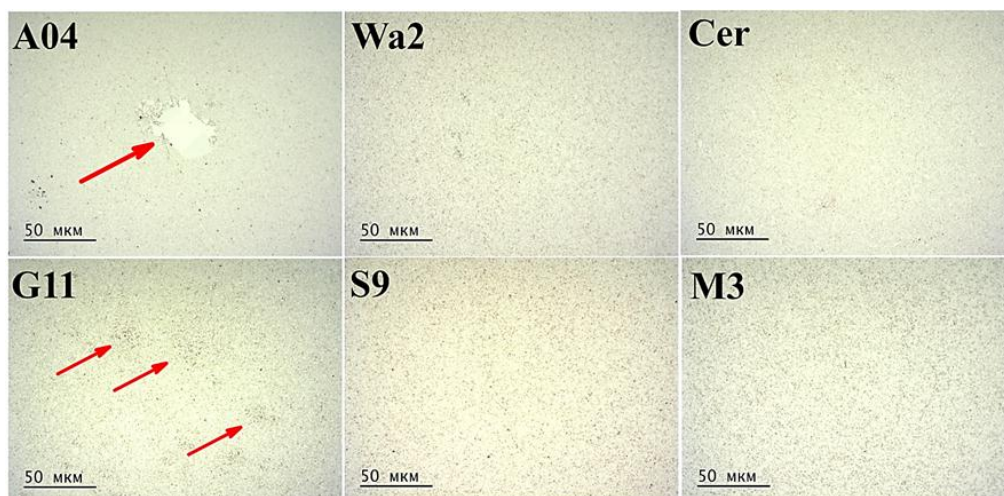


Рис. 2. Макроструктура (оптическая микроскопия) образцов твердосплавных фрез (стрелками отмечены структурные неоднородности)

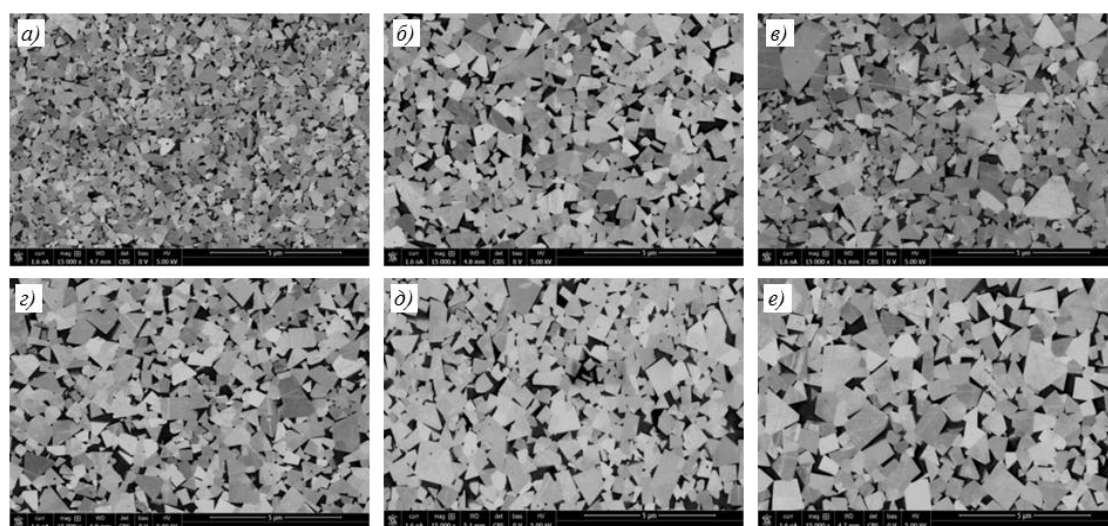


Рис. 3. Микроструктура образцов твердосплавных фрез разных производителей: A04 (a), Wa2 (б), Cer (в), G11 (г), S9 (д) и M3 (е)

Таблица 3

Структурные и физико-механические свойства образцов твердосплавных фрез

Свойства	Значения свойств для образцов					
	A04	Wa2	Cer	G11	S9	M3
Средний размер зерна, мкм	0,31	0,40	0,41	0,42	0,42	0,55
Твердость HRA	92,00	90,55	90,40	90,25	90,50	90,25
Коэрцитивная сила, кА/м	32,5	20	21,2	19,5	20,9	16,8
Объемная доля Co, % (объемн.)	12,6	14,1	14,1	14,1	14,7	14,9
Намагниченность насыщения, Тл	0,179	0,19	0,189	0,195	0,214	0,218

Для оценки доли Co-связки проводили измерения намагниченности насыщения. Карбид вольфрама не является ферромагнитным материалом, а значит, величина намагниченности обусловлена только долей Co-связки. Объемную долю Co-связки

определяли также прямым обсчетом изображений структуры со шлифа (табл. 3). Для всех исследованных материалов значение доли Со-связки находится приблизительно на одном уровне, за исключением образца А04, где оно ниже на 1,5% (объемн.).

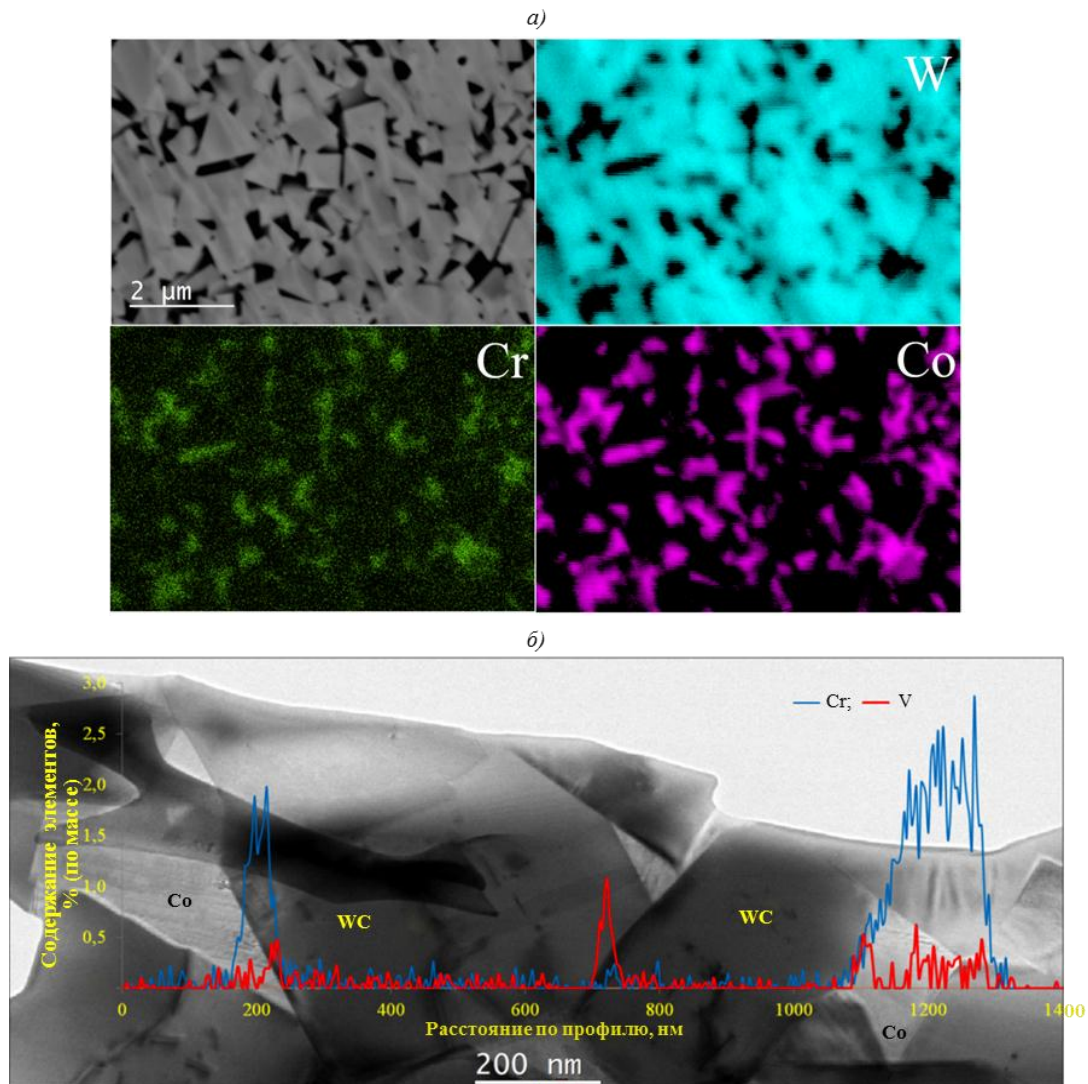


Рис. 4. Распределение основных легирующих элементов в образце G11:
а – карта (РЭМ на фольге); б – профиль ПЭМ

По результатам рентгеноспектрального анализа образца G11 в состав Со-фазы входят Cr и V. Хром равномерно распределен в объеме Со-связки (рис. 4, а), в то время как ванадий имеет большую склонность к сегрегированию на межфазных границах (рис. 4, б).

Обсуждение результатов исследования

Основным материалом всех исследованных образцов является карбид WC, распределенный в Со-матрице в виде призматических зерен. Наибольшее содержание кобальта наблюдается в образцах Wa2 и Cer: 9,32 и 9,38% (по массе) соответственно; наименьшее – в образцах А04 и S9: 8,21 и 8,31% (по массе) соответственно. В целом химический состав исследованных материалов по основным компонентам (WC и Со) идентичен. Однако имеющиеся различия в содержании углерода могут оказывать влияние на структурные особенности исследуемых материалов. Оптимальное содержание

углерода, при котором он полностью израсходуется на образование карбида WC, находится для всех образцов в узком диапазоне значений – от 5,4 до 5,6% (по массе) [10]. С учетом того, что максимальная растворимость углерода в чистом Co составляет 0,1% (по массе), превышение значения верхнего предела данного диапазона может указывать на то, что часть углерода остается растворенной в Co-связке. В этом случае расчетные значения оптимального содержания углерода совпадают в пределах погрешности с экспериментально определенными, за исключением двух образцов – A04 и G11.

Превышение расчетного значения на 0,33% (по массе) в образце A04 (табл. 2), как и ожидается, привело к выделению свободного углерода; напротив, пониженное содержание углерода в образце G11 является причиной образования сложного карбида W_3Co_3C , наблюдаемого в виде равномерно распределенных «островков».

Таким образом, отклонения по содержанию углерода приводят либо к образованию охрупчивающей η -фазы в условиях недостатка углерода, либо к выделению свободного углерода при его избытке [10].

Помимо различий в содержании углерода исследованные образцы по-разному легированы элементами-ингибиторами, которые должны тормозить рост зерен карбида WC. Во всех материалах присутствуют добавки Cr, и лишь в образцах G11 и A04 присутствует V. Наиболее легирован ванадием материал образца A04, кроме того, суммарное легирование ингибиторами для образца A04 – максимально, и, следовательно, для этого материала характерен минимальный размер зерна (0,31 мкм). Однако в материале образца M3 также присутствует ингибирующая добавка Cr в количестве, сопоставимом с суммарным количеством ингибиторов в образце A04, но размер зерна в данном случае составляет 0,55 мкм. Можно предположить, что наиболее эффективным ингибитором является V. Известно [20], что добавление V приводит к образованию наноразмерных карбидов ингибиторов, сдерживающих миграцию зеренных границ и диффузию W из твердого раствора. Процесс образования карбидов $(W, V)C_x$ начинается при спекании, достигая наибольшей интенсивности при охлаждении. При исследовании распределения ингибиторов отмечено, что более равномерно по кобальтовой связке распределяется Cr, тогда как V концентрируется на границах WC/WC и WC/Co. Таким образом, незначительная добавка V ощутимо измельчает зерно, что увеличивает твердость материала, но вместе с тем повышенное содержание данного ингибитора может привести к охрупчиванию материала.

Показано, что чем меньше зерно, тем больше твердость (рис. 5, а). Наибольшее значение твердости имеет материал образца A04 с наименьшим средним размером зерна. Значение твердости будет меняться в зависимости от размера самих зерен при условии, что объемная доля зерен карбида WC постоянна. Определяющим фактором в данном случае является суммарная площадь межфазной поверхности. Как видно из графика на рис. 5, б, площадь поверхности возрастает нелинейно с уменьшением размеров частиц. Существует некоторый условный критический размер частиц $d_{кр}$, ниже которого значение удельной площади поверхности резко возрастает, а следовательно, резко увеличиваются показатели твердости.

Данные расчеты сделаны с допущением моноразмерности зерен, в то время как в реальном материале существует разброс по размерам зерен карбида WC. Однако расчетные и экспериментальные зависимости между значениями твердости и удельной площадью межфазной границы (рис. 5, б, в) показали схожий характер.

Еще одним экспрессным методом оценки структуры является измерение коэрцитивной силы при перенамагничивании образца твердосплавного материала. Очевидно, что уменьшение размеров зерен карбида WC при постоянной доле Co-связки приводит к соответствующему уменьшению объемов Co-связки, заключенной между зернами карбида вольфрама, и наоборот. Карбид вольфрама не является ферромагнитным материалом, а значит, работа перенамагничивания обусловлена только Co-связкой. Величина коэрцитивной силы зависит от размеров доменов кобальта и количества их границ.

Увеличение доли межфазных границ (или уменьшение размера зерен карбида WC) должно приводить к увеличению значений коэрцитивной силы, что согласуется с экспериментальными значениями (рис. 6).

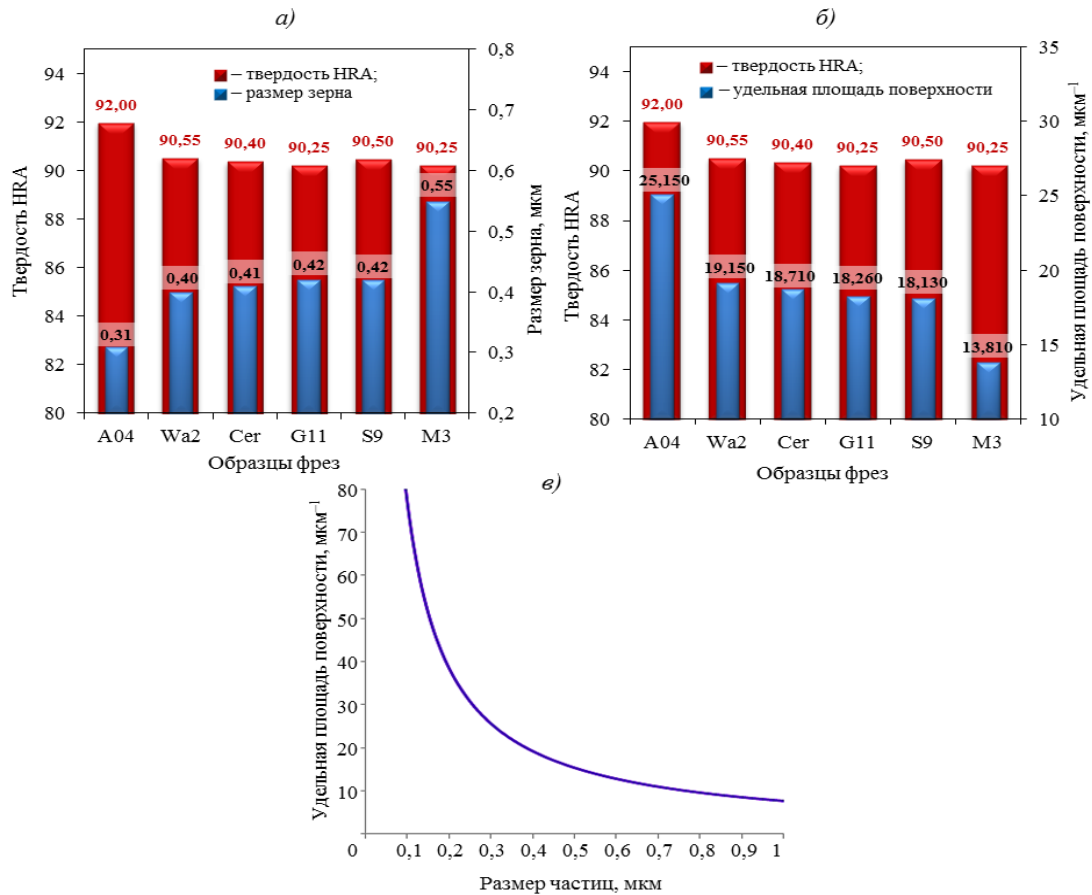


Рис. 5. Влияние размера зерна на твердость сплава системы WC-Co:

а – сравнение размеров зерна и значений твердости; б – сравнение значений твердости и удельной площади поверхности; в – зависимость между удельной площадью поверхности и размером частиц

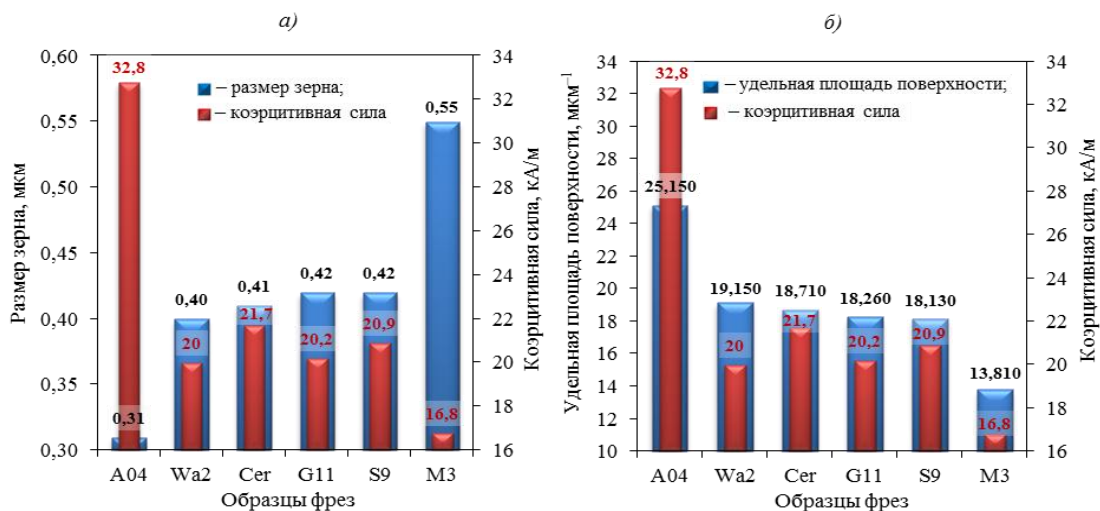


Рис. 6. Влияние размера зерна карбида WC на коэрцитивную силу:

а – сравнение размера зерна и коэрцитивной силы; б – сравнение удельной площади поверхности и коэрцитивной силы

При анализе значений коэрцитивной силы следует учитывать, что кроме размера прослоек Со-связки на эти значения может влиять наличие пор, если они присутствуют в материале. Если же материал хорошо спечен, не содержит посторонних включений, однороден по объему, то коэрцитивная сила, так же как и твердость, является чувствительным показателем размера зерна карбида вольфрама.

Заключения

На примере сравнительного анализа образцов твердосплавного материала системы WC-Co шести производителей представлены корреляционные зависимости структурных характеристик и физико-механических свойств материала. Показано, что отклонение содержания углерода более чем на 0,25% (по массе) от пределов 5,4 и 5,6% (по массе) интервала оптимальных значений приводит к образованию сложных карбидов W_3Co_3C (с недостатком C) либо к выделению свободного углерода (с избытком C).

Установлено, что твердость сплава изменяется обратно пропорционально размеру зерна карбида WC, при этом определяющим фактором является удельная площадь поверхности. Существует критическое значение размера зерна $d_{кр}$, ниже которого значение удельной площади поверхности резко возрастает, а следовательно, резко увеличиваются показатели твердости и коэрцитивной силы. Показано также, что по значению коэрцитивной силы можно косвенно оценить размер зерна карбида WC.

Характер распределения V и Cr различен. Ванадий концентрируется преимущественно на границах карбида вольфрама, в то время как хром равномерно распределен по объему Со-связки.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
2. Каблов Е.Н. Материалы – основа любого дела // Деловая слава России. 2013. №2. С. 4–9.
3. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. №15 (941). С. 49–53.
4. Рева В.П., Онищенко Д.В., Петров В.В. и др. Формирование твердого сплава ВК8 с использованием порошка карбида вольфрама, синтезированного по механохимической технологии // Новые огнеупоры. 2013. №7. С. 39–43.
5. Чувильдиев В.Н., Москвичева А.В., Болдин М.С. и др. Электроимпульсное плазменное спекание наноструктурированного карбида вольфрама и твердых сплавов на его основе // Физика твердого тела. 2013. №2. С. 115–119.
6. Александров Д.А., Мубояджян С.А., Горлов Д.С. Повышение свойств упрочняющих ионно-плазменных покрытий при помощи ассистированного осаждения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2015. №7. Ст. 07. URL: www.viam-works.ru (дата обращения: 29.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-7-7.
7. Матвеев П.В., Будиновский С.А. Влияние режима вакуумного отжига на структуру ионно-плазменных покрытий, полученных по технологии двойного алитирования // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №3 (39). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-8-8.
8. Горлов Д.С., Скрипак В.И., Мубояджян С.А., Егорова Л.П. Исследование фреттинг-износа твердосмазочного, шликерного и ионно-плазменного покрытий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №3 (51). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-7-7.
9. Горлов Д.С., Щепилов А.В. Влияние шероховатости поверхности и абразивного износа на демпфирующую способность композиции «сплав–покрытие» // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №5 (53). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 29.10.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-11-11.

10. Garcia J., Collado V.G., Blomqvist A., Kaplan B. Cemented carbide microstructures: a review // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2019. Vol. 80. P. 40–68.
11. Exner H.E. Physical and chemical nature of cemented carbides // International Metals Reviews. 1979. Vol. 24. P. 149–173.
12. Takahashi T., Freise E.J. Determination of the slip system in single crystals of tungsten monocarbide // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. 1965. Vol. 12. P. 1–8.
13. Бондаренко В.П., Гнатенко И.А. Перспективы управления процессом формирования карбидного скелета в спеченных сплавах системы WC–Co // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. 2011. №14. С. 423–441.
14. Vicens J., Benjdir M., Nouet G. et al. Cobalt intergranular segregation in WC–Co composites // Journal of Materials Science. 1994. Vol. 29. No. 4. P. 987–994.
15. Christensen M., Wahnström G., Allibert C., Lay S. Quantitative analysis of WC grain shape in sintered WC–Co cemented carbides // Physical Review Letters. 2005. Vol. 94. P. 66105.
16. Ortner H., Kolaska H., Ettmayer P. The history of the technological progress of hardmetal // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2014. No. 44. P. 148–159.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под ред. Н.П. Лекишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.
18. Yousfi A. Microstructure development of WC–Co based cemented carbides during creep testing: thesis, PhD. Göteborg, 2016. 43 p.
19. Egam E., Kusaka T., Machida M., Kobayashi K. Ultra submicron hardmetals for miniature drills // Metal Powder Report. 1989. Vol. 44. No. 12. P. 822–826.
20. Yamamotoa T., Ikuharaa Y., Sakumab T. High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC–Co compound // Science and Technology of Advanced Materials. 2000. Vol. 1. P. 97–104.

УДК 678.744.335

В.И. Постнов¹, М.В. Постнова¹, В.А. Богатов¹, С.В. Стрельников¹

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ НА СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-100-107

Рост объемов производства изделий из неметаллических материалов требует внедрения современных высокопроизводительных технологий. В связи с этим в данной статье рассмотрена возможность использования лазерного излучения для раскроя деталей из органических стекол, проведены сравнительные прочностные испытания образцов, полученных с помощью лазерного и механического раскроя, а также представлены результаты исследований по влиянию теплового излучения лазерной резки на остаточные напряжения в оргстекле, и в частности на его «серебростойкость».

Ключевые слова: оргстекло, «серебростойкость», лазер, остаточные напряжения, прочность, зона термического воздействия.

V.I. Postnov¹, M.V. Postnova¹, V.A. Bogatov¹, S.V. Strelnikov¹

INFLUENCE LASER ARE SHARP ON PROPERTIES PLEXIGLASSES

Growth of volumes of output of products from nonmetallic materials demands introduction in manufacture of products from them modern highly productive technologies. In this connection in the given work possibility of use of laser radiation for cutting details from organic glasses is considered, are spent comparative strength tests of samples received by means of laser and mechanical cutting. As results of researches on influence of thermal radiation laser beam cutting on residual pressure in plexiglass and in particular on it «silverfirmness» are resulted.

Keywords: plexiglass, «silverfirmness», the laser, residual pressure, durability, zone of thermal effect.

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 условий достижения нового конструктивно-технологического уровня развития авиационной техники уже в ближайшем будущем является использование при ее создании принципиально новых материалов и технологий их переработки [1–4].

Применение неметаллических материалов в авиационной промышленности позволило поднять самолетостроение на качественно новую ступень [5]: снизить массу конструкции, увеличить ресурс эксплуатации и уменьшить трудоемкость изготовления изделий. Рост объемов использования неметаллических материалов ставит вопрос и об освоении новых, более эффективных, способов их обработки. Однако до настоящего времени основным способом их обработки в массовом производстве пока остается механический, для которого характерны большие трудозатраты, многостадийность и потери материала в зоне реза, особенно при изготовлении деталей сложного контура.

В последние годы наметилась перспектива применения лазеров для резки материалов любой твердости. При этом обеспечиваются высокая точность и качество реза (малая ширина и параллельные кромки), небольшая зона нагрева, высокая производительность процесса и возможность точного, автоматизированного управления [6, 7]. Это обусловлено появлением достаточно мощных промышленных СО₂-лазеров и созданием на их основе автоматизированных трехкоординатных лазерных технологических комплексов [6, 8].

Процесс разделения материала лазерным излучением описывают следующими основными стадиями:

- поглощение света и последующая передача энергии внутрь материала;
- нагревание материала в зоне реза без разрушения;
- изменение агрегатного состояния вещества (испарение, плавление, сублимация, деструкция);
- удаление вещества из зоны реза;
- остывание материала после резки.

Каждую из этих стадий наблюдают при резке любого материала. В технологическом плане первые четыре стадии определяют производительность технологических операций; вторая и пятая – ответственны за структурные и химические превращения в материале; четвертая – влияет на качественные показатели процесса. Характерная продолжительность протекания каждой из этих стадий зависит от физико-химических свойств обрабатываемого материала, длины волны и плотности мощности лазерного излучения. Поэтому при разработке технологии лазерной раскройки конкретного материала важно изучить процессы, протекающие на каждой из этих стадий [9, 10].

Материалы и методы

При воздействии лазерного излучения на материал эффективность использования энергии лазерного пучка зависит от свойств поверхности материала, в частности от коэффициента отражения. Он представляет собой отношение интенсивностей отраженной световой волны и падающего светового пучка и определяется оптическими характеристиками материала и состоянием его поверхности. Однако на практике чаще используют термин «коэффициент поглощения», который характеризует поглощение материалом излучения с определенной длиной волны. В неметаллах взаимодействие лазерного излучения с материалом, сопровождающееся его деструкцией, носит сложный объемный характер. Поглотив энергию лазерного излучения, материал начинает нагреваться. Первоначально нагрев происходит в области поглощения света, определяемой глубиной проникновения излучения в среду l :

$$l = \alpha^{-1},$$

где α – коэффициент поглощения на данной длине волны.

С течением времени глубина прогрева увеличивается за счет теплопроводности:

$$l \sim (at)^{1/2},$$

где a – температуропроводность; t – продолжительность воздействия излучения на материал.

В зависимости от достигнутых температур различают резку в режиме плавления и резку в режиме испарения обрабатываемого материала. При резке неметаллов наиболее характерен режим испарения (деструкция). В обоих режимах для удаления материала из зоны реза применяют поддув вспомогательного газа. При резке неметаллических материалов для предотвращения их окисления в качестве вспомогательного газа используют инертные газы, азот, реже воздух.

Энергетические условия лазерной резки часто характеризуют с помощью ее удельной энергии, которая является характеристикой материала и не зависит от условий резки. Для органических стекол (оргстекол) она составляет $2 \text{ Дж/кг} \cdot 10^{-5}$. Зная удельную энергию резки, можно оценить режим резки материала [6]. Для оргстекол марок СО-120 и АО-120 толщиной 10 мм мощность лазера составляет 900 Вт, при этом скорость резки 3,5 м/мин.

Последствия взаимодействия лазерного излучения с веществом выражаются в формировании в материале так называемой зоны термического воздействия (ЗТВ), в которой в наружных к лазерному резу слоях наблюдается глубокая деструкция исходного материала.

Поэтому основные механические свойства материала зависят от степени совершенства структуры его поверхности. В этой связи при оптимизации режимов лазерной резки основным критерием должно быть минимальное нарушение структуры материала в ЗТВ.

Таким образом, оптимизация параметров лазерной технологии для конкретного производства требует решения комплекса чисто материаловедческих вопросов, связанных с диагностикой зоны термического воздействия, определением ее влияния на структурные, прочностные и другие характеристики материала.

Для исследования процессов лазерной резки органических стекол марок СО-120 и АО-120 использовали лазерную установку со следующими основными параметрами:

- длина волны излучения 10,6 мкм;
- мощность излучения 100–1500 Вт;
- характер излучения – непрерывный;
- расходимость излучения 1,5 мрад;
- состав излучения – одномодовый (*мода* TEM₀₀);
- предельная скорость резки 20 м/мин;
- вспомогательный газ – воздух, инертные газы.

Зону термического воздействия в оргстеклах изучали микроскопическим методом [11, 12], основанным на свойстве некоторых изотропных прозрачных материалов (включая ПММА – органическое стекло, или полиметилметакрилат) в напряженном состоянии становиться оптически анизотропными. Пучок поляризованного света, проходя через напряженный материал, разлагается на две составляющие, которые распространяются с разными скоростями. Возникающая оптическая разность хода лучей позволяет наблюдать напряженные участки в материале.

Образцы оргстекол, подвергнутые лазерной и механической обработкам, исследовали на «серебростойкость» [12]. Данный метод, используемый для оперативной оценки напряжений растяжений на поверхности обработанного материала, заключается в том, что существующие на поверхности напряжения растяжения легко обнаруживаются, если воздействовать на материал растворителем, в данном случае ацетоном. При этом на поверхности появляется «серебро», хорошо наблюдаемое под некоторым углом в проходящем свете.

Существует связь между величиной растягивающих напряжений σ_v (предел прочности при растяжении) и временем появления «серебра» τ :

$$\lg \tau = \lg \theta - \gamma \lg \sigma_v,$$

где θ и γ – константы, характеризующие материал и растворитель.

Для ПММА в ацетоне их значения равны: $\lg \theta = 14,26$; $\gamma = 1,89$ [12].

Испытаниям подвергали образцы различной толщины. Механическую обработку выполняли по ПИ1.2.А.487–97. Испытания на растяжение проводили в соответствии с ГОСТ 11262–80 на разрывной испытательной машине Zwick Roell Z050, испытания на ударную вязкость – в соответствии с ГОСТ 4647–80 на маятниковом копре МК-50. Скорость испытания на растяжение составляла: 10 мм/мин – для оргстекла марки АО-120 и 5 мм/мин – для марки СО-120. Энергию маятникового копра при испытаниях подбирали в диапазоне 20–80% от разрушающей нагрузки.

Результаты и обсуждение

Исследование образцов оргстекла, подвергнутых лазерной резке, показало, что зона термического воздействия в ПММА заметно отличается от ЗТВ в композиционных материалах – отсутствует зона коксообразования. Это хорошо согласуется с принятой классификацией полимерных материалов по характеру процессов, сопровождающих

взаимодействие материала с лазерным излучением [13–15]. Кромка реза в ПММА – оплавленная, и существует лишь зона термопластичности, имеющая достаточно резкую границу раздела с основным веществом. В обычном свете поверхность лазерного реза по цвету не отличается от основного материала.

В процессе лазерной резки оргстекла марок АО-120 и СО-120 толщиной 10 мм определено распределение температур в зоне реза, где d – диаметр распространяемого теплового поля от лазерного луча (рис. 1), и характер температурно-временного воздействия в определенных точках материала (рис. 2). Значения температур измеряли термопарами, «вживленными» в исследуемый образец на различной глубине от кромки реза.

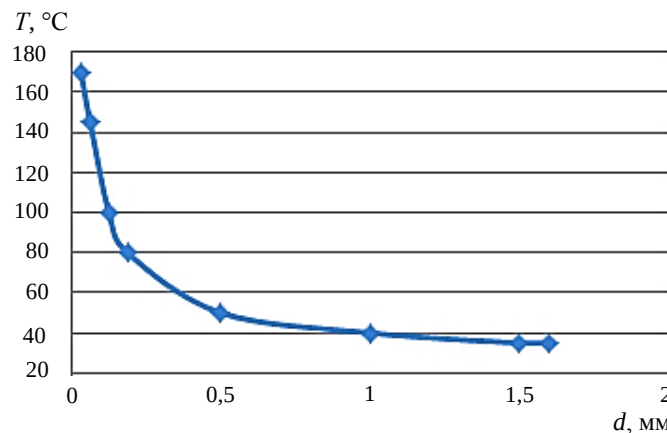


Рис. 1. Распределение температуры в ЗТВ для оргстекла

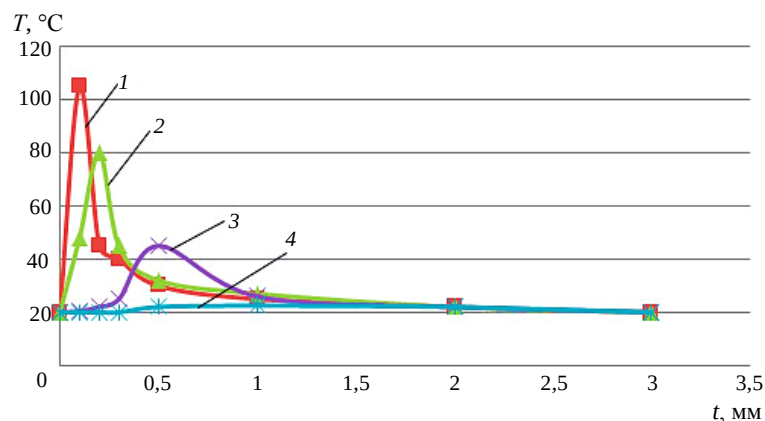


Рис. 2. Измерение температуры оргстекла АО-120 и СО-120 на различной глубине (t) от кромки реза: 1 – 0,5 мм; 2 – 1,0 мм; 3 – 1,87 мм; 4 – 2,37 мм

Из-за высоких скоростей нагрева и охлаждения материала, в зоне реза и ЗТВ формируются остаточные растягивающие напряжения. Геометрическую форму зоны термического воздействия в оргстеклах определяли микроскопическим исследованием шлифов образцов в проходящем поляризованном свете на микроскопе МБИ-15. Изготовленные обычным образом шлифы давали довольно четкую цветную картину с ярко выраженной границей расположения ЗТВ. Измерения позволили получить характерную глубину ЗТВ в органических стеклах, составляющую 0,28–0,33 мм, для образцов толщиной 10 мм при следующем режиме резки: мощность 850 Вт; скорость 1,7 м/мин; заглубление фокального пятна: 37% от толщины материала. Для образцов толщиной 3 мм глубина ЗТВ составила 0,14–0,17 мм при следующем режиме резки: мощность 200 Вт;

скорость 2 м/мин; заглубление фокального пятна: 25% от толщины материала. Различий в размерах ЗТВ в образцах стекол марок АО-120 и СО-120 не наблюдали.

В процессе сравнительных испытаний образцов из данных оргстекол отмечена особенность их поведения после резки лазером. Прочность образцов с течением времени снижалась и достигала 45% от первоначальной прочности, которая, в свою очередь, несмотря на большие значения растягивающих напряжений в зоне реза, практически не отличалась от прочности отфрезерованных образцов (рис. 3).

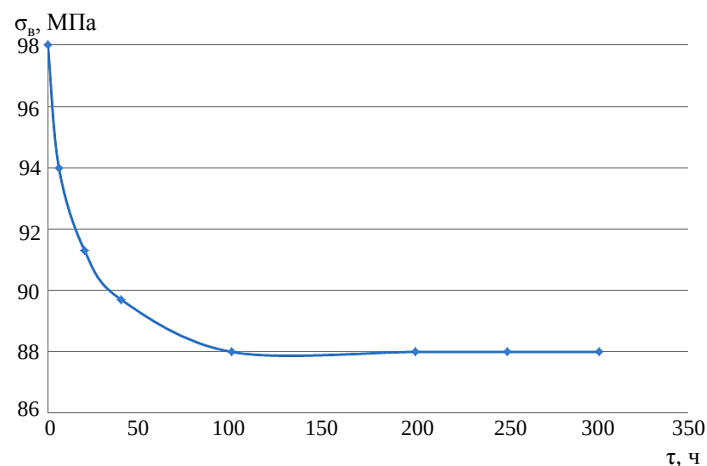


Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении оргстекол АО-120 и СО-120 от продолжительности выдержки после лазерной резки

Релаксация напряжений во время выдержки оргстекол АО-120 и СО-120 после лазерной резки происходит по сложному механизму, так как процесс релаксации зависит от большого количества факторов, которые трудно учесть (содержание мономера; степень разветвленности макромолекул, стереорегулярности; условия выдержки, степень влажности, значения температуры и др.).

Определение «серебростойкости» образцов оргстекол АО-120 и СО-120 после лазерной резки показало, что в широком диапазоне ее режимов данное явление возникало спустя 2–3 с после обработки ацетоном. Следует отметить, что для ПММА допустимым для эксплуатации является появление «серебра» более чем на 3 мин [12].

В термопластичных материалах существующие напряжения со временем релаксируют. Эта закономерность хорошо видна на рис. 4.

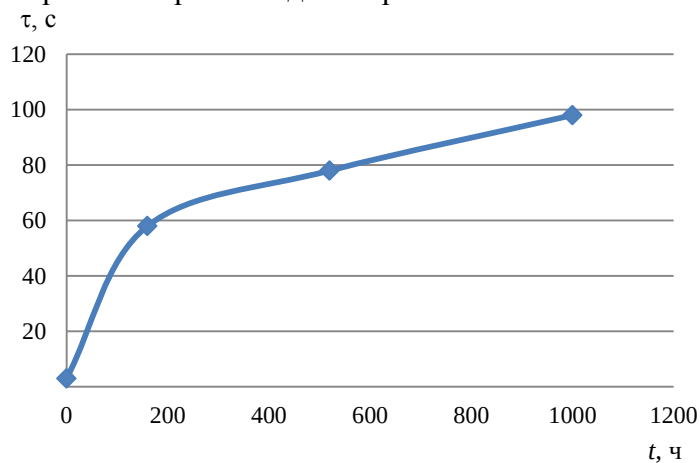


Рис. 4. Зависимость «серебростойкости» от продолжительности выдержки образцов оргстекла марки АО-120 толщиной 10 мм при комнатной температуре

С повышением температуры термообработки органических стекол процессы релаксации в них ускоряются. Так, отжиг оргстекла марки СО-120 при температуре 90 ± 5 °С, а марки АО-120 при температуре 80 ± 5 °С в течение 6 ч привел к увеличению параметра «серебростойкость» до 6 мин, что свидетельствует о значительном уменьшении существовавших напряжений в ЗТВ. Однако шлифы, изготовленные из отожженных образцов, показали, что зона оптической анизотропии в органических стеклах сохраняется практически без изменения.

Для определения механических свойств органических стекол исследовали образцы, изготовленные лазерной резкой и фрезерованием. Данные проведенных испытаний приведены в табл. 1–4.

Таблица 1

Прочность при разрыве оргстекла марки СО-120 после различных видов обработки

Тип образца	Вид обработки	Толщина образца, мм	Прочность при разрыве, МПа	Коэффициент вариации, %
I	Механическая	9,3	54,5	1,2
	Лазерная	9,6	27,6	2,3
II	Механическая	9,0	73,9	3,1
	Лазерная	9,0	43,5	2,2
III	Механическая	9,3	54,5	4,8
	Лазерная	9,6	27,2	1,9

Таблица 2

Ударная вязкость оргстекла марки СО-120 после различных видов обработки

Тип образца	Вид обработки	Толщина образца, мм	Ударная вязкость, кДж/м ²	Коэффициент вариации, %
I	Механическая	8,9	16,7	1,3
	Лазерная	8,9	13,5	2,8
II	Механическая	8,9	15,2	3,2
	Лазерная	8,9	10,7	2,4
III	Механическая	8,9	12,6	4,6
	Лазерная	8,9	7,5	3,1

Таблица 3

Прочность при растяжении оргстекла марки АО-120 после различных видов обработки

Тип образца	Вид обработки	Толщина образца, мм	Прочность при растяжении, МПа	Коэффициент вариации, %
I	Механическая	2,8	85,9	1,4
		4,1	88,2	2,3
		10,1	81,7	0,8
	Лазерная	3,2	80,3	3,4
		4,6	64,1	1,2
		10,3	44,1	2,9
II	Механическая	3,0	89,2	0,8
		4,2	84,6	1,3
		10,1	93,0	3,4
	Лазерная	3,2	86,5	0,9
		4,3	72,8	4,8
		10,3	62,0	3,1
III	Механическая	2,8	80,1	1,1
		4,2	87,3	6,8
		10,1	87,1	4,2
	Лазерная	3,1	81,1	1,3
		4,2	83,7	2,8
		10,1	71,6	3,2

Таблица 4

**Ударная вязкость оргстекла марки АО-120 по Шарпи
после различных видов обработки**

Тип образца	Вид обработки	Толщина образца, мм	Ударная вязкость, кДж/м ²	Коэффициент вариации, %
II	Механическая	2,9	30,5	3,8
		4,2	24,8	5,2
		10,0	31,9	6,8
	Лазерная	2,9	21,9	4,1
		4,5	12,1	7,2
		10,0	23,1	3,3
III	Механическая	3,0	29,4	1,3
		4,2	21,9	2,8
		10,0	21,4	4,0
	Лазерная	3,1	20,5	2,1
		4,7	11,3	5,8
		10,4	11,5	4,0

Испытания показали, что прочность при разрыве образцов органического стекла, полученных фрезерованием, выше на 30–45% прочности образцов, полученных лазерной резкой. Поверхность лазерного реза оргстекла – гладкая, оплавленная, но с небольшой периодической волнистостью (размер впадин – до 0,2 мм). В отличие от лазерной резки, поверхность образцов после механической обработки – шершавая, в отдельных местах со сколами на кромках реза. Однако прочность этих образцов оказалась выше. Причем с увеличением толщины образца его прочность после лазерной резки уменьшалась, т. е. чем продолжительнее было воздействие лазерного излучения, тем большее влияние оно оказывало на прочность образца.

Отличалось и «поведение» образцов при испытании. В образцах, полученных лазерной резкой, практически сразу после приложения нагрузки в оплавленном слое появлялся ряд трещин, одна из которых при дальнейшем нагружении развивалась и приводила к разрушению, в то время как в образцах, полученных механической обработкой, явление раннего трещинообразования не наблюдали. При учете обнаруженных больших остаточных напряжений растяжения в зоне термического воздействия при испытании на «серебростойкость» проведена серия испытаний отожженных образцов органических стекол.

Первоначально отжиг образцов оргстекла марки СО-120 проведен в соответствии с ПИ1.2.А.487–97 при температуре 85 ± 5 °С в течение 6 ч. Последующие испытания при растяжении показали (табл. 5), что прочность отожженных образцов практически не изменилась, хотя «серебростойкость» возросла до 3 мин. Другая партия образцов подвергалась более глубокой термообработке при температуре 140 ± 5 °С в течение 3 ч. В данном случае прочность образцов резко возросла, приблизившись к прочности образцов, полученных механической обработкой.

Таблица 5

Прочность при растяжении оргстекла марки СО-120 после термической обработки

Тип образца	Вид обработки	Толщина образца, мм	Прочность при разрыве, МПа	Коэффициент вариации, %
II	Лазерная резка	9,0	43,5	3,7
	Лазерная резка с отжигом при 140 ± 5 °С в течение 3 ч	9,0	63,4	3,9
	Механическая	9,0	70,4	4,2
II	Лазерная резка	10,1	44,5	2,1
	Лазерная резка с отжигом при 85 ± 5 °С в течение 6 ч	10,1	45,1	2,3
	Механическая	10,1	73,9	3,1

Заключения

Применение раскроя оргстекло с использованием лазерной резки позволяет снизить коэффициент использования материала (КИМ) на 10–15%, а трудоемкость – на 30–40% по сравнению с традиционной механической обработкой (распил, фрезерование) заготовок и деталей.

Таким образом, учитывая положительную тенденцию к повышению прочностных свойств оргстекло марки СО-120 за счет оптимизации температурно-временных режимов их обработки после лазерной резки, возможно полностью релаксировать напряжения в зонах термического воздействия с обеспечением в них необходимых механических свойств. Данная технология раскроя оргстекло марок СО-120 и АО-120 может быть использована для изготовления заготовок с последующей механической доработкой в размер изделия.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект & Технологии. 2016. №2. С. 41–46.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Подживотов Н.Ю., Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ерасов В.С., Серебренникова Н.Ю., Абдуллин М.Р., Лимонин М.В. Слоистые металлополимерные материалы в элементах конструкции воздушных судов // Перспективные материалы. 2016. №10. С. 5–19.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Сентюрин Е.Г., Мекалина И.В., Айзатулина М.К., Исаенкова Ю.А. История создания материалов самолетного остекления и полимерных материалов со специальными свойствами (к 75-летию лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 81–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-81-86.
6. Григорянц А.Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989. 304 с.
7. Постнов В.И., Постнова М.В. Механика процессов резки полимерных материалов лазером // Механика и процессы управления: сб. науч. тр. / Ульяновский гос. техн. ун-т. Ульяновск: УлГТУ, 2000. С. 64–70.
8. Виноградов Б.А., Гавриленко В.Н., Ли Бенсон М.Н. Теоретические основы воздействия лазерного излучения на материалы. Благовещенск: БПИ, 1993. 344 с.
9. Голубенко Ю.В., Бондарев А.В., Пономаренко К.В. Лазерная резка полимеров и неметаллических композиционных материалов // Технология машиностроения. 2005. №10. С. 57–59.
10. Постнов В.И., Постнова М.В., Постнов А.В. Исследование параметров лазерной резки препрегов из органоткани // Сборник материалов III Всерос. науч.-практ. конф. «Современные технологии в машиностроении». Пенза: Приволжский дом знаний, 2000. С. 35–38.
11. Харитонов Г.М., Яковлев Н.О., Мекалина И.В. Влияние физико-механических характеристик оргстекло на напряжения в самолетном остеклении при аэродинамическом нагреве // Авиационные материалы и технологии. 2015. №S1. С. 56–60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S1-56-60.
12. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов: справочное пособие: в 3 т. / под ред. А.Т. Туманова. М.: Машиностроение, 1973. Т. 3: Методы исследования неметаллических материалов. 146 с.
13. Аксеева Р.М., Заикова Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
14. Халтуринский Н.А., Берлин А.А. Закономерности макрокинетики пиролиза полимеров // Успехи химии. 1983. Т. 52. №12. С. 2819–2838.
15. Асеева Р.М., Смуткина З.С., Берлин А.А., Касаточкин В.И. О термических превращениях карбо- и гетероцепных полимеров // Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969. С. 161–200.

УДК 669.018.95:621.775.8

В.М. Серпова¹, Д.В. Сидоров¹, Е.И. Курбаткина¹, А.А. Шавнев¹

РАЗРУШЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Ti–SiC ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-45-108-118

Представлены особенности разрушения волокнистых металлических композиционных материалов (МКМ) системы Ti–SiC в условиях действия циклических нагрузок по результатам обзора зарубежной научно-технической литературы. Рассмотрены основные факторы, влияющие на характер разрушения и усталостную долговечность волокнистых МКМ системы Ti–SiC при циклических нагрузках с разными коэффициентами асимметрии. Приведены стадии разрушения рассматриваемых МКМ при действии механической и термомеханической усталости. В заключении обзора сделаны выводы и показано, что для достижения высоких эксплуатационных характеристик деталей из МКМ системы Ti–SiC необходимо учитывать структурные особенности материала.

Ключевые слова: металлический композиционный материал, карбид кремния, волокна, металлические композиционные материалы на основе титановых сплавов, усталость.

V.M. Serpova¹, D.V. Sidorov¹, E.I. Kurbatkina¹, A.A. Shavnev¹

THE DESTRUCTION OF THE FIBROUS METAL MATRIX COMPOSITES SYSTEM Ti–SiC UNDER CYCLIC LOADS (review)

The paper presents the features of the destruction of fibrous metal matrix composites (MMC)s system Ti–SiC under cyclic loads under the review of foreign scientific and technical literature. The main factors affecting the nature of fracture and the fatigue life of fibrous MMCs system Ti–SiC under cyclic loads with different asymmetry coefficients are considered. The stages of destruction of fibrous MMCs system Ti–SiC under the action of mechanical and thermomechanical fatigue are presented. In conclusion of the review, conclusions are drawn and it is shown that in order to achieve high performance characteristics of parts made of MMCs system Ti–SiC, it is necessary to take into account the structural features of the material.

Keywords: metal matrix composite, aluminum matrix composites, silicon carbide, fiber, titanium matrix composites, fatigue.

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

Введение

Важнейшей стратегической задачей российской промышленности является разработка и производство перспективных изделий и конкурентоспособной техники различного назначения. Для обеспечения технологической независимости производства и конкурентоспособности изделий, в том числе авиационной техники, на мировом рынке требуются все новые материалы [1–3].

В последние несколько десятилетий крупные зарубежные научные организации в США, Франции, Германии, Японии, Великобритании особое внимание уделяют исследованиям и разработке материалов, предназначенных для новых поколений двигателей. Глобальные цели этих исследований – увеличение осевых нагрузок с одновременным снижением массы, приводящих к снижению расхода топлива и улучшению характеристик двигателя. Отдельную нишу занимают металлические композиционные материалы (МКМ), армированные неорганическими волокнами, характеризующиеся высокой прочностью, сопротивлением усталостному разрушению, жаропрочностью [4–6].

Одним из перспективных представителей данного класса материалов являются МКМ на основе титановых сплавов, армированных волокнами карбида кремния, которые представляют собой систему Ti–SiC.

За рубежом волокнистый композиционный материал на основе титанового сплава разрабатывается и применяется в двигателях военных и гражданских самолетов, а также в космических системах в качестве конструкционного материала при изготовлении тяг привода реверса, регулировочных рычагов, державки корпуса крыльчатки, силовых деталей и узлов шасси, лопаток компрессоров низкого и высокого давления (КНД и КВД), вала вентилятора, бандажных колец, дисков компрессора, поршней приводного механизма сопла, крепежных элементов, сосудов высокого давления и т. д. [7, 8].

Детали в авиационной технике должны обладать высокими эксплуатационными характеристиками и длительным ресурсом работоспособности. В связи с этим исследования материала при циклических нагрузках являются неотъемлемой частью для прогнозирования ресурса деталей [9].

Цель статьи – обзор научно-технической литературы в области разрушения волокнистых металлических композиционных материалов системы Ti–SiC при циклических нагрузках для реализации высоких эксплуатационных характеристик деталей из МКМ системы Ti–SiC.

Основные факторы, влияющие на усталостные характеристики волокнистых МКМ системы Ti–SiC

Начало исследований поведения МКМ на основе титановых сплавов, армированных волокнами карбида кремния, в условиях действия циклических нагрузок связано с разработками таких материалов в 1980–1990-х гг. С развитием научно-технического потенциала и различных технологических методов изготовления МКМ исследования в этой области продолжаются [7, 10–23]. Например, в работе [10] приведены сравнительные характеристики сопротивления усталости МКМ на основе титановых сплавов Ti64 и TiMETAL834 и матричных сплавов (рис. 1). Как видно, максимальное напряжение цикла в условиях как малоциклового, так и многоциклового усталости больше у матричных сплавов при сопоставимой долговечности. Следует отметить, что значительное улучшение усталостных характеристик происходит при более высоких температурах [14].

При проектировании и разработке деталей из МКМ на основе титановых сплавов, армированных волокнами карбида кремния, работающих в условиях действия циклических нагрузок, необходимо выявить основные факторы, влияющие на усталостные характеристики. К ним относят объемное содержания волокна, схему армирования и плотность упаковки волокон [15, 16]. Кроме того, из-за несоответствия температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) матрицы и волокон, в МКМ образуются остаточные напряжения, которые влияют на последующую реакцию материала на механическую нагрузку. Это влияние отражается в особенности при знакопеременных нагрузках, поскольку возникающее сжимающее напряжение в волокне почти в 2 раза больше, чем при знакопостоянных нагрузках, что приводит к уменьшению предела выносливости [15, 16].

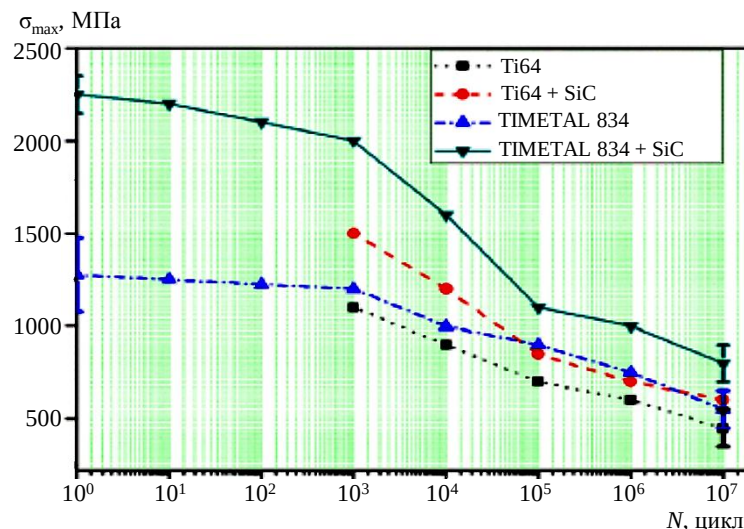


Рис. 1. Кривые сопротивления усталости МКМ на основе титановых сплавов Ti64 и TIMETAL834 и матричных сплавов [10]

Следует отметить, что остаточное напряжение на границе раздела «волокну–матрица» в МКМ с гексагональной упаковкой армирующих волокон более низкое, чем в МКМ с квадратной упаковкой [15, 16]. Например, проведенный в работе [15] численный микромеханический анализ поведения однонаправленного МКМ на основе титанового сплава системы Ti–6Al–4V показал, что уже при первых циклах нагружения материал испытывает упругую деформацию, при этом в матрице возможно усталостное повреждение. Это происходит, когда уровень напряжений в цикле превышает предел выносливости матрицы. Степень повреждения зависит от величины приложенного напряжения и объемной доли армирующего волокна.

Усталостные повреждения в матрице уменьшаются с увеличением объемной доли волокон от 20 до 60% (объемн.), что связано с повышением модуля упругости материала и, как следствие, уменьшением усталостного повреждения матрицы. Однако после достижения допустимого максимального объемного содержания волокон остаточные напряжения становятся критическими, что приводит к увеличению усталостного повреждения матрицы. Влияние остаточных напряжений обычно является доминирующим при значениях напряжений < 500 МПа в условиях действия циклических нагрузок, вследствие чего увеличение объемного содержания волокна не дает преимуществ при этих уровнях нагрузки [15, 16].

В общем случае для напряжения > 500 МПа и в зависимости от плотности упаковки волокон можно получить их оптимальную объемную долю, которая минимизирует усталостное повреждение матрицы.

Высокое объемное содержание армирующих волокон карбида кремния обеспечивает повышенную жесткость и статическую прочность, однако при этом остаточное напряжение на границе «волокну–матрица» повышается и приводит к уменьшению усталостного ресурса матрицы [15, 16].

Объемное содержание волокон карбида кремния также влияет на характер разрушения при воздействии циклических нагрузок. При низком объемном содержании волокон карбида кремния в МКМ на основе титанового сплава, как правило, преобладает разрушение армирующих волокон из-за их низкой деформации, а при высоком объемном содержании волокон – разрушение матрицы из-за высоких остаточных напряжений в МКМ [15, 16].

Характер разрушения в волокнистых МКМ системы Ti–SiC на основе титанового сплава, армированного волокнами карбида кремния при циклических нагрузках

Усталостное поведение и характер разрушения при циклических нагрузках волокнистых МКМ существенно отличаются от таковых у традиционных сплавов. Прежде всего это связано с гетерогенностью волокнистых МКМ и их анизотропностью.

В зарубежной научно-технической литературе исследования усталости волокнистых МКМ системы Ti–SiC на основе титанового сплава, армированного волокнами карбида кремния, при долговечности $>10^6$ циклов представлены ограниченно. Это обусловлено высокими затратами на изготовление большого количества образцов и длительностью испытаний. Поэтому в данной статье рассматривается характер разрушения волокнистых МКМ системы Ti–SiC и приведены результаты исследований реакции материала на механическую нагрузку в условиях действия циклических нагрузок в диапазоне усталостной долговечности до 10^6 циклов.

Исследования, проведенные в работе [12], выполнены на однонаправленном МКМ на основе титанового сплава Ti–6Al–4V, армированного волокнами карбида кремния, в условиях действия циклических нагрузок при коэффициенте асимметрии $R=-1$. Волокно карбида кремния использовали с покрытием из углерода на вольфрамовом керне со средней прочностью при растяжении 2950 МПа. Металлический композиционный материал изготавливали твердофазным методом «фольга–волокно–фольга» с последующим горячим прессованием. Микроструктура полученного МКМ представлена на рис. 2.

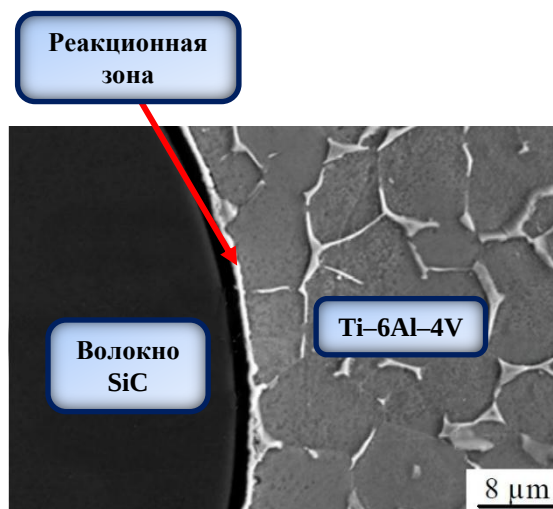


Рис. 2. Микроструктура МКМ на основе титанового сплава системы Ti–6Al–4V, армированного волокнами карбида кремния, с объемным содержанием волокон 33% (объемн.) [12]

Отмечается, что при уровне напряжений $0,75\sigma_B$ основным повреждением является разрушение волокна. При приложении нагрузки, превышающей предел текучести матрицы, в матричном сплаве происходят пластическая деформация и перераспределение нагрузки на соседние волокна по границе раздела «волокно–матрица» через реакционный слой, представляющий собой набор фаз на границе раздела «волокно–матрица», образованных в результате химических реакций. С увеличением циклов нагружения наблюдают растрескивание хрупкого реакционного слоя на границе раздела «волокно–матрица» и повреждение локальной поверхности волокна (рис. 3, а). Это связано с эффектом перераспределения напряжения через границу «волокно–матрица» [12].

По мере увеличения циклов нагружения происходят растрескивание хрупкого межфазного реакционного слоя и прогрессирующее повреждение локальной поверхности волокна (рис. 3, *а*), которое способствует зарождению трещины на волокне. При направлении нагрузки вдоль волокон трещина распространяется перпендикулярно волокнам до их разрушения. Разрушение того или иного волокна зависит от предела прочности при растяжении каждого из них и уровня накопленных напряжений в волокнах при циклических нагрузках (рис. 3, *б*, *в*) [12, 15]. При дальнейшем увеличении циклов нагружения матрица вблизи разрушенного волокна может иметь пластическое растрескивание из-за превышения предела текучести при растяжении (рис. 3, *з*). После разрушения нескольких волокон трещины волокна и трещины матрицы (рис. 3 *д*, *е*) начинают объединяться до образования макроскопической распространяющейся трещины.

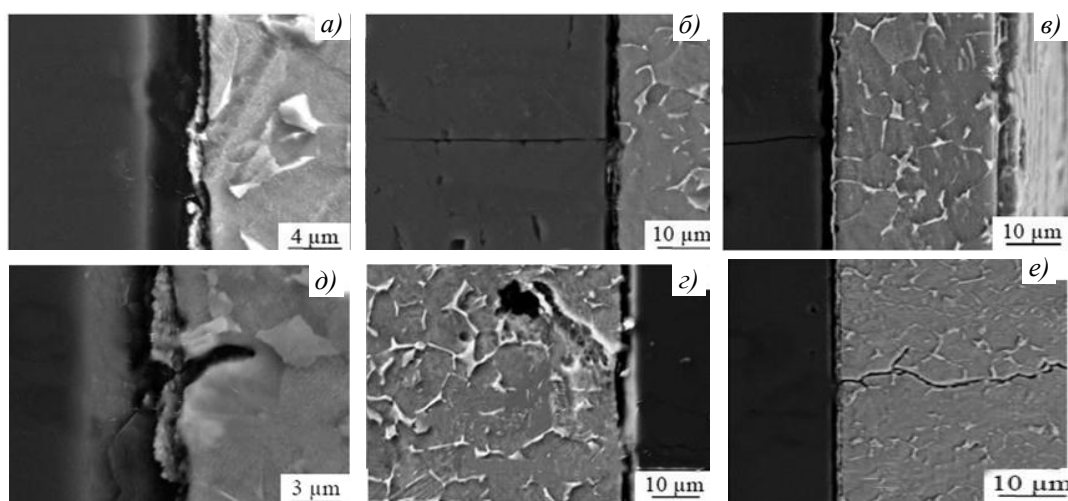


Рис. 3. Основные стадии разрушения волокнистого МКМ системы Ti–SiC [12]

Рассмотренный ранее процесс разрушения схематично представлен на рис. 4. Установлено, что при разрыве одного волокна нагрузка на соседнее волокно увеличивается на ~50%. Растягивающее напряжение на соседнее волокно, смежное с разорванным, может превышать его среднюю прочность. При этом два или три соседних волокна с большей вероятностью могут разорваться при разрыве одного волокна и впоследствии развивается макроскопическая трещина [12, 15–21].



Рис. 4. Схема разрушения волокнистого МКМ системы Ti–SiC при уровне напряжений $0,75\sigma_b$

При уровне напряжения $0,6\sigma_b$ инициирование и распространение трещин в матрице являются основным видом усталостных повреждений. В этом случае наблюдаются явное отслоение реакционного слоя на границе раздела «волокно–матрица», а также его растрескивание. Основные причины появления трещин в матрице при $0,6\sigma_b$ – остаточные напряжения в материале, возникающие при изготовлении МКМ [12].

Распространение трещины в матрице зависит от коэффициента интенсивности напряжений на конце трещин. В случае если амплитуда коэффициента интенсивности напряжений превышает критическое напряжение растрескивания матрицы, то трещина в ней продолжает расти [12]. Отслоение или растрескивание реакционного слоя напрямую связаны с прочностью связи на границе раздела «волокно–матрица». Если прочность связи на этой границе низкая, то реакционный слой с большей вероятностью склонен к отслоению, чем к растрескиванию. Отслоение реакционного слоя на границе раздела «волокно–матрица» обнаружено в соединительных неразрушенных волокнах и в волокнах непосредственно перед концами трещин. Такое отслоение в первую очередь происходит внутри углеродного покрытия на волокне (рис. 5) [12].

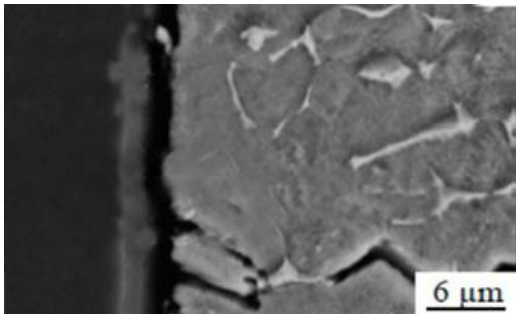


Рис. 5. Отслоение внутри углеродного покрытия на волокне в волокнистом МКМ системы Ti–SiC [12]

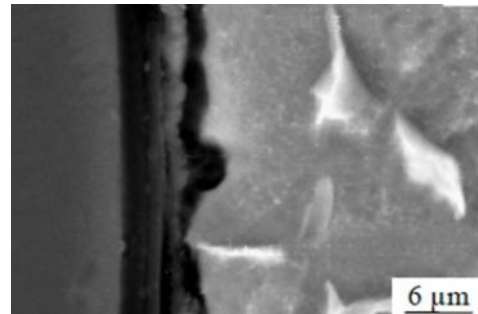


Рис. 6. Расслоение на границе раздела «волокно–матрица» в волокнистом МКМ системы Ti–SiC [12]

При уровне напряжения $0,45\sigma_b$ в образце не наблюдаются трещины волокна и матрицы до 10^6 циклов нагружения. Однако происходят частичное отслоение реакционного слоя от углеродного покрытия на волокнах и расслоение в углеродном покрытии на волокне (рис. 6). Это свидетельствует о том, что прочность связи углеродного покрытия на волокне и реакционного слоя на границе раздела «волокно–матрица» больше, чем между волокном и углеродным покрытием на нем. Следовательно, углеродное покрытие на волокне подвержено более значительному разрушению при циклических нагрузках.

Характерные повреждения волокнистых МКМ системы Ti–SiC при действии циклических нагрузок

К характерным повреждениям, происходящим под действием циклических нагрузок, для различных схем армирования волокнистых МКМ системы Ti–SiC можно отнести: трещины на границе раздела (в реакционной зоне), отслоение волокон от матрицы, расслоения между слоями с разной ориентацией волокон, трещины в матрице, поперечные трещины в волокне, полосы скольжения (рис. 7).

Исследованы основные механизмы повреждения в МКМ на основе титанового сплава Ti-15-3 в условиях действия циклических нагрузок с коэффициентами асимметрии $R=0$ и $R=-1$ [19–21]. Образцы для испытаний на усталость получены из МКМ, сформированного твердофазным методом «фольга–волокно–фольга» с перекрестной

укладкой волокон под углами 0 и 90 градусов. Показано, что при циклическом нагружении с коэффициентами асимметрии $R=0$ и $R=-1$ в диапазоне усталостной долговечности до 10^4 циклов усталостное повреждение связано с разрушением волокон и последующим растрескиванием матрицы. При усталостной долговечности в диапазоне от 10^4 до 10^7 циклов усталостные повреждения связаны с растрескиванием матрицы и последующим разрушением волокон, а при усталостной долговечности $>10^7$ циклов повреждения могут начинаться с разрушения как матрицы, так и волокна [20].

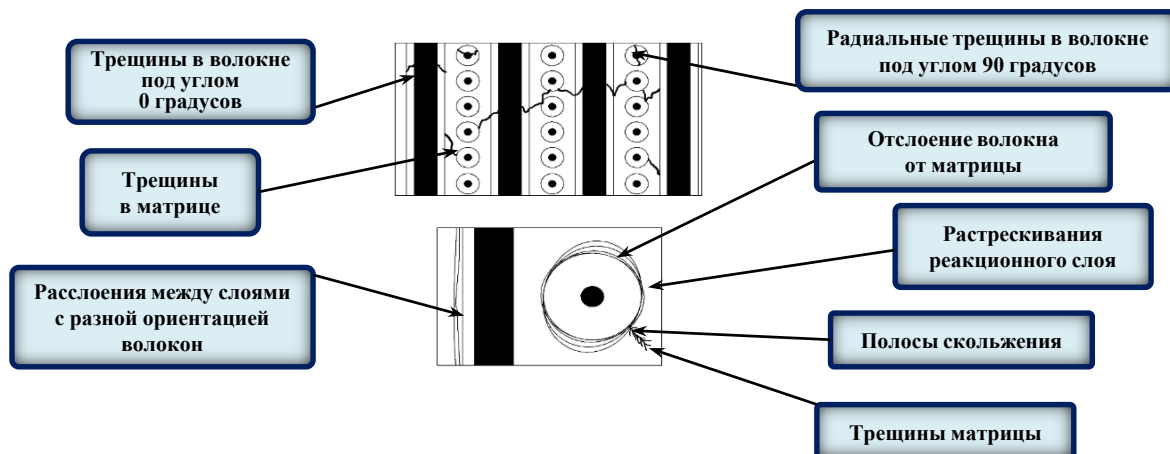


Рис. 7. Характерные повреждения волокнистых МКМ системы Ti-SiC [20] (схема)

При усталостной долговечности в диапазоне до 10^4 циклов повреждение связано с отслоением от матрицы волокна, ориентированного под углом 90 градусов и с последующим образованием трещин на границе раздела «волокно–матрица». Выдвинуто предположение, что эти трещины могли быть зародышами полос скольжения или трещин в матрице. В армированном под углом 90 градусов слое трещины в матрице и на границе раздела «волокно–матрица» присутствовали, а полосы скольжения в армированном под углом 0 градусов слое не обнаружены. Полосы скольжения преимущественно зарождались около границы раздела «волокно–матрица», а также наблюдались в больших зернах матричного сплава [19, 21].

При усталостной долговечности в диапазоне от 10^4 до 10^5 циклов повреждения начинались с отслоения волокна от матричного сплава, ориентированного под углом 90 градусов, и с его расслоения. После этого происходило расслоение волокон, ориентированных под углом 0 градусов, и развитие трещин вокруг волокна с последующим их распространением в матричном сплаве до следующего слоя [19]. Сделан вывод, что механизм повреждения состоял из разрушения волокна и растрескивания матрицы с присутствующей в ней пластической деформацией.

При циклической нагрузке с коэффициентом асимметрии $R=0$ отслоение волокна от матричного сплава в слое с ориентацией волокон под углом 90 градусов происходило вдоль вектора приложения нагрузки на верхней и нижней частях волокна. При циклической нагрузке с коэффициентом асимметрии $R=-1$ присутствовало также и поперечное расслоение, перпендикулярное вектору нагрузки. На рис. 8 схематично представлены повреждения волокнистых МКМ системы Ti-SiC на границе раздела «волокно–матрица» [19].

При циклической нагрузке с коэффициентами асимметрии $R=0$ и $R=-1$ в диапазоне усталостной долговечности от 10^5 до 10^7 циклов повреждения включали растрескивание

матрицы с наличием в ней пластической деформации, а также разрушение волокна. Отмечается, что при долговечности $>10^7$ циклов матричные трещины не зарождались [19].

Циклически изменяющиеся во времени температура и напряжения оказывают на волокнистые МКМ наиболее существенное влияние. Это связано с тем, что при изменении температуры матрица расширяется или сжимается с иной скоростью, чем керамические волокна, из-за существенного различия ТКЛР [22, 23]. Таким образом, важной исследовательской задачей является оценка сопротивления МКМ термомеханическому деформированию. Однако результаты таких исследований в научно-технической литературе представлены весьма ограниченно [20, 22, 23].

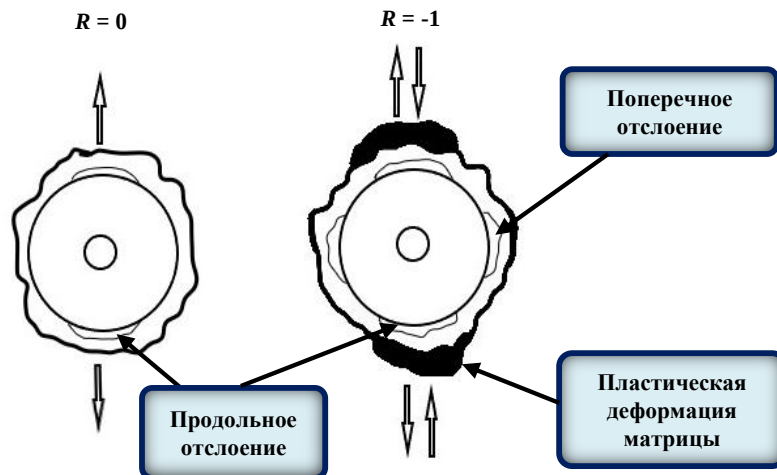


Рис. 8. Характерные повреждения на границе раздела «волокно–матрица» в волокнистом МКМ системы Ti–SiC с перекрестным армированием в зависимости от коэффициента асимметрии [20] (схематическая форма) (схема)

Так, в работе [23] проведена оценка сопротивлению термомеханической усталости МКМ на основе титанового сплава Ti-15-3, армированного волокнами карбида кремния марки SCS-6 под углами 0 и 90 градусов. Объемное содержание волокон составляло 38% (объемн.). Влияние термомеханической усталости оценивали в диапазоне температур от 149 до 427 °С и при длительности цикла 48 с до максимальной долговечности $3 \cdot 10^4$ циклов. Как при термической, так и при термомеханической усталости долговечность материала зависела и от условий испытания, и от уровня напряжений.

Эксперименты проведены в двух разных режимах:

- 1 – максимальная температура соответствовала максимальной нагрузке, а минимальная температура – минимальной нагрузке;
- 2 – максимальная температура соответствовала минимальной нагрузке, а минимальная температура – максимальной нагрузке.

По результатам проведенных экспериментов и математических расчетов отмечено, что при испытании по режиму 1 максимальные напряжения наблюдаются на волокне, а по режиму 2 – в матрице. На рис. 9 в схематической форме представлено изменение напряжений при разных условиях термомеханической усталости.

Вне зависимости от режима испытаний разрушение начиналось на границе раздела «волокно–матрица» в виде начального распространения трещин в реакционном слое с расположением волокон под углом 90 градусов относительно вектора нагрузки [22]. Последующее разрушение зависит от уровня нагрузки и условий испытания в соответствии с представленными ранее результатами.

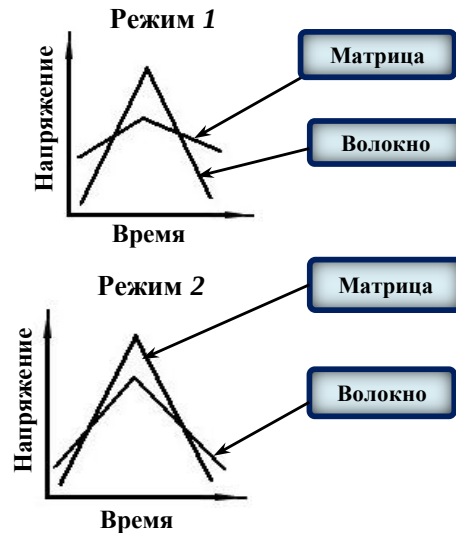


Рис. 9. Изменение напряжений в волокнистом МКМ системы Ti-SiC при разных условиях термомеханической усталости [22]

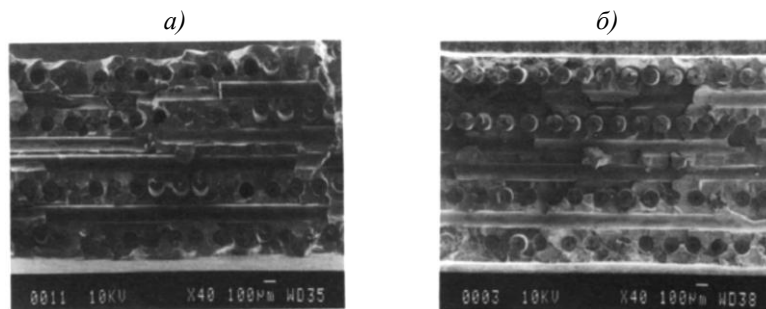


Рис. 10. Изломы образцов волокнистого МКМ системы Ti-SiC после испытаний на термомеханическую усталость, проведенных по режимам 1 (а) и 2 (б) [22]

При заявленных режимах термомеханического деформирования существенного различия в усталостном разрушении не обнаружено. На рис. 10 представлены изломы образцов, испытанных по разным режимам. Установлено, что усталостная долговечность при испытании образцов волокнистого МКМ системы Ti-SiC по режиму 1 больше, чем по режиму 2 при низких напряжениях, а при высоких напряжениях – наоборот.

Заключения

Проведен обзор научно-технической литературы в области разрушения волокнистых металлических композиционных материалов системы Ti-SiC при циклических нагрузках.

Рассмотрены стадии повреждения волокнистых МКМ системы Ti-SiC в зависимости от уровня напряжений и диапазона усталостной долговечности.

Основными факторами, влияющими на характер разрушения и долговечность волокнистых МКМ системы Ti-SiC, являются плотность упаковки волокна, схема армирования и объемное содержание волокон. При циклических нагрузках в испытанных МКМ выявлены следующие характерные повреждения: трещины на границе раздела «волокно–матрица» в реакционном слое, отслоение волокон от матрицы, расслоения между слоями с разной ориентацией волокон, трещины в матрице, поперечные трещины в волокне, полосы скольжения.

Объемное содержание волокон также влияет на характер разрушения МКМ системы Ti–SiC. При низком объемном содержании волокна в МКМ (<20% (объемн.)) разрушение материала происходит с преобладанием распространения трещин от армирующих волокон из-за их низкой деформации. При высоком объемном содержании волокон (>45% (объемн.)) преобладает растрескивание матрицы из-за высоких остаточных напряжений в материале.

С увеличением объемной доли волокон в МКМ уменьшаются усталостные повреждения в матрице, но при достижении критического объемного содержания волокна увеличиваются остаточные напряжения на границе раздела «волокно–матрица», что приводит к уменьшению усталостного ресурса матрицы.

Показано, что в случае нагружения с коэффициентами асимметрии $R=0$ и $R=-1$ при долговечности до 10^4 циклов усталостное повреждение связано с разрушением волокон и последующим растрескиванием матрицы. При усталостной долговечности от 10^4 до 10^7 циклов усталостные повреждения связаны с растрескиванием матрицы и последующим разрушением волокон, а при усталостной долговечности $>10^7$ циклов повреждения могут начинаться с разрушения как матрицы, так и волокна. Следует отметить, что в МКМ системы Ti–SiC с перекрестным армированием волокон разрушения начинаются в слое с ориентацией волокон под углом 90 градусов.

Выдвинуто предположение: если прочность связи на границе раздела «волокно–матрица» низкая, то реакционный слой с большей вероятностью склонен к отслоению, чем к растрескиванию. Существенного различия в усталостном разрушении при термомеханическом деформировании не наблюдается.

Таким образом, для достижения высоких эксплуатационных характеристик деталей из МКМ системы Ti–SiC необходимо учитывать такие структурные особенности материала, как плотность упаковки волокна, схему армирования и объемное содержание волокон.

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. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. №5. С. 8–18.
3. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2020. №1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
6. Волков А.М., Востриков А.В. Сопротивление гранулируемых жаропрочных никелевых сплавов разрушению при малоциклового усталости (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S1. С. 74–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S1-74-79.
7. Chawla N., Chawla K.K. *Metal Matrix Composites*. N.Y.: Springer Science+Business Media, 2006. P. 351–379.
8. Doorbar P.J., Kyle-Henney S. Development of Continuously-Reinforced Metal Matrix Composites for Aerospace Applications // *Comprehensive Composite Materials II*. 2018. Vol. 4. P. 439–463.

9. Горбовец М.А., Кочетков Д.А., Ходинев И.А. Анализ и сравнение российского и зарубежного стандартов, устанавливающих методы испытаний на термомеханическую усталость // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2017. №4 (52). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.02.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-11-11.
10. Hayat M.D., Singh H., Zhen H., Peng C. Titanium metal matrix composites: An overview // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. Vol. 121. P. 418–438. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.04.005.
11. Smith P.R., Graves J.A., Rhodes C. Comparison of orthorhombic and alpha-two titanium aluminides as matrices for continuous SiC-reinforced composites // Metallurgical Materials Transaction A. 1994. Vol. 25A. P. 1267–1283. DOI: 10.1007/BF02652301.
12. Guanghai F., Yanqing Y., Jian L. et al. Fatigue behavior and damage evolution of SiC Fiber reinforced Ti–6Al–4V alloy matrix composites // Rare Metal Materials and Engineering. 2014. Vol. 43. Is. 9. P. 2049–2054. DOI: 10.1016/S1875-5372(14)60146-6.
13. Neu R.W. A mechanistic-based thermomechanical fatigue life prediction model for metal matrix composites // Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structures. 1993. Vol. 16. Is. 8. P. 811–828. DOI: 10.1111/j.1460-2695.1993.tb00121.x.
14. Leyens C., Kocian F., Hausmann J., Kaysser W.A. Materials and design concepts for high performance compressor components // Aerospace Science Technology. 2003. Vol. 7. Is. 3. P. 201–210. DOI: 10.1016/S1270-9638(02)00013-5.
15. Durodola J.F., Derby B., Ruiz C. Fatigue characterization of Ti–6Al–4V/SiC metal-matrix composites // International Journal of Fatigue. 1994. Vol. 16. Is. 7. P. 461–467. DOI: 10.1016/0142-1123(94)90196-1.
16. Covey S.J., Lerch B.A., Jayaraman N. Fiber volume fraction effects on fatigue crack growth in SiC/Ti-15-3 composite // Materials Science and Engineering: A. 1995. Vol. 200. Is. 1–2. P. 68–77. DOI: 10.1016/0921-5093(95)07007-9.
17. González C., Llorca J. Micromechanical modelling of deformation and failure in Ti–6Al–4V/SiC composites // Acta Materialia. 2001. Vol. 49. Is. 17. P. 3505–3519. DOI: 10.1016/s1359-6454(01)00246-4.
18. Gundel D.B., Wawner F.E. Experimental and theoretical assessment of the longitudinal tensile strength of unidirectional SiC-fiber/titanium-matrix composites // Composites Science and Technology. 1997. Vol. 57. Is. 4. P. 471–481. DOI: 10.1016/s0266-3538(96)00163-7.
19. Boyum E.A., Mall S. Fatigue behavior of a cross-ply titanium matrix composite under tension-tension and tension-compression cycling // Materials Science and Engineering: A. 1995. Vol. 200. P. 1–11. DOI: 10.1016/0921-5093(95)07006-0.
20. Gabb T.P., Gayda J., Mackay R. A. Isothermal and Nonisothermal Fatigue Behavior of a Metal Matrix Composite // Journal of Composite Materials. 1990. Vol. 24. P. 667–686. DOI: 10.1177/002199839002400605.
21. Mall S., Portner B. Characterization of Fatigue Behavior in Cross-Ply Laminate of SCS-6/Ti-15-3 Metal Matrix Composite at Elevated Temperature // Journal of Engineering Materials and Technology. 1992. Vol. 114. P. 409–415. DOI: 10.1115/1.2904193.
22. Mall S., Schubbe J. Thermo-mechanical fatigue behavior of a cross-ply SCS-6/Ti-15-3 metal-matrix composite // Composites Science and Technology. 1994. Vol. 50. P. 49–57. DOI: 10.1016/0266-3538(94)90125-2.
23. Mall S., Ermer P.G. Thermal Fatigue Behavior of a Unidirectional SCS6/Ti-15-3 Metal Matrix Composite // Journal of Composite Materials. 1991. Vol. 25. P. 1668–1686. DOI: 10.1177/002199839102501207.