

№6

(124)

2023

ISSN 2307-6046



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ
ДЛЯ СТРАНЫ
И МИРА

ТРУДЫ ВИАМ



ТРУДЫ ВИАМ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ЖУРНАЛ

ИЗДАЕТСЯ С 2013 ГОДА

№ 6 (124) июнь 2023

Учредитель периодического издания:

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакционный совет

Председатель совета – главный редактор:

Каблов Е.Н. академик РАН, профессор

Заместитель председателя совета – заместитель главного редактора:

Антипов В.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Члены совета:

Гейкин В.А. докт. техн. наук, профессор (АО «ОДК»)

Демонис И.М. канд. техн. наук

Кокорин В.Н. докт. техн. наук, профессор (Ульяновский государственный технический университет)

Кондрашов С.В. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Лаптев А.Б. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Леонтьев Л.И. академик РАН, профессор (РАН)

Ночовная Н.А. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Пенязьков О.Г. академик НАН Беларуси, профессор (Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, Беларусь)

Райтер Г. докт. наук (ALD Vacuum Technologies GmbH, Германия)

Старцев В.О. докт. техн. наук (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Стороженко П.А. академик РАН, профессор (АО «ГНИИХТЭОС»)

Тимофеев А.Н. докт. техн. наук (ОАО «Композит»)

Аграфенина Е.А. ответственный секретарь (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ)

Издатель: НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

Редакция:

редакторы – Е.А. Аграфенина, Ю.В. Коломиец;
корректор – И.С. Туманова; верстка – М.С. Закржевская

Адрес редакции:

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Тел.: +7 (499) 263-89-50, +7 (499) 263-87-37; факс: +7 (499) 267-86-09;
e-mail: admin@viam.ru; сайт: <http://viam-works.ru>

Свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77-82678 от 27.01.2022

Распространяется бесплатно посредством информационно-телекоммуникационной сети Интернет.

Журнал включен в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук.

Журнал входит в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ),
реферативно-информационную базу данных RSCI (Russian Science Index на платформе Web of Science)
Журнал входит в Международную ассоциацию издателей (PILA – Publishers International Linking Association).
Всем статьям, публикуемым в журнале, присваиваются индексы DOI (Digital Object Identifier).

В сведениях об авторах указываются данные, актуальные на момент предоставления рукописи в редакцию.

ТРУДЫ ВИАМ TRUDY VIAM

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL

СОДЕРЖАНИЕ**CONTENTS****Жаропрочные сплавы и стали**

Елютин Е.С., Петрушин Н.В., Карачевцев Ф.Н., Чабина Е.Б. Растворимость рения и рутения в γ' -фазе и физико-химические свойства никелевых сплавов системы Ni–Al–Re–Ru

3

Полимерные материалы

Ахмадиева К.Р., Петрова А.П., Шошева А.Л., Боков В.В. Теплостойкий полиимидный клей конструкционного назначения

15

Чайкун А.М., Сергеев А.В., Правада Е.С. Эластомерно-тканевые материалы для изделий специальной техники (обзор)

25

Композиционные материалы

Антипов В.В., Варрик Н.М., Максимов В.Г., Луговой А.А., Бабашов В.Г., Шавнев А.А. Изучение механических и термических характеристик пористого керамического материала на основе муллита

38

Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Гуляев А.И. Исследование влияния термического старения на свойства высокотемпературного полиимидного углепластика

46

Вешкин Е.А., Семенычев В.В., Кирилин С.Г., Истягин С.Е. Исследование сигналов акустической эмиссии и микротвердости матрицы в образцах из однонаправленного углепластика

63

Heat-resistant alloys and steels

Elyutin E.S., Petrushin N.V., Karachevtsev F.N., Chabina E.B. Solubility of rhenium and ruthenium in the γ' -phase and physicochemical properties of nickel alloys of the Ni–Al–Re–Ru system

Polymer materials

Akhmadieva K.R., Petrova A.P., Shosheva A.L., Bokov V.V. Heat-resistant polyimide adhesive of constructive purposes

Chaykun A.M., Sergeyev A.V. Pravada E.S. Elastomeric-fabric materials for products of special equipment (review)

Composite materials

Antipov V.V., Varrik N.M., Maksimov V.G., Lugovoy A.A., Babashov V.G., Shavnev A.A. Study of mechanical and thermal characteristics of a porous ceramic material based on mullite

Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Gulyaev A.I. Research of influence of thermal aging on properties high-temperature polyimide carbon fiber reinforced plastic

Veshkin E.A., Semenychev V.V., Kirillin S.G., Istyagin S.E. Investigation of acoustic emission signals and matrix microhardness of the matrix in samples from unidirectional carbon fiber

Хрульков А.В., Караваев Р.Ю., Городилова Н.А., Донецкий К.И. Некоторые причины образования пор в полимерных композиционных материалах (обзор)

72 Hrulkov A.V., Karavaev R.Yu., Gorodilova N.A., Donetskii K.I. Some causes of voids formation in polymer composite materials (review)

Гриневич Д.В., Донецкий К.И., Шершак П.В., Яковлев Н.О. Механические свойства тканых композиционных материалов с объемно-армированной структурой (обзор)

87 Grinevich D.V., Donetskii K.I., Shershak P.V., Yakovlev N.O. Mechanical properties of woven composite materials with a 3D-reinforced structure (review)

Защитные и функциональные покрытия

Protective and functional coatings

Антипов В.В., Горлов Д.С., Чесноков Д.В., Журавлева П.Л., Иванов И.М. Исследование коррозионной стойкости ионно-плазменных покрытий для защиты интерметаллидного титанового сплава

105 Antipov V.V., Gorlov D.S., Chesnokov D.V., Zhuravleva P.L., Ivanov I.M. Investigation of corrosion resistance of ion-plasma coatings for the protection of intermetallic titanium alloy

Испытания материалов

Material tests

Дворецков Р.М., Алексеев Е.Б., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Анализ химического состава интерметаллидных титановых орто-сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1

115 Dvoretzskov R.M., Alekseev E.B., Karachevtsev F.N., Zagvozdina T.N. Analysis of the chemical composition of intermetallic titanium ortho-alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 1

Антипов В.В., Кривушина А.А., Старцев В.О., Коган А.М. Исследование свойств лакокрасочных покрытий после воздействия микромицетов умеренного и умеренно теплого климата

130 Antipov V.V., Krivushina A.A., Startsev V.O., Kogan A.M. Study of the paint coatings properties after impact of micromycetes in a moderate and moderate warm climate

Косарина Е.И., Михайлова Н.А., Суворов П.В., Демидов А.А. Природа шумов в цифровой радиографии, их моделирование и способы подавления в цифровом радиографическом изображении (обзор)

142 Kosarina E.I., Mikhaylova N.A., Suvorov P.V., Demidov A.A. The nature of noise in digital radiography, their modeling and ways of suppression in the digital radiographic image (review)

Научная статья

УДК 539.2

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-3-14

РАСТВОРИМОСТЬ РЕНИЯ И РУТЕНИЯ В γ' -ФАЗЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni–Al–Re–Ru

Е.С. Елютин¹, Н.В. Петрушин¹, Ф.Н. Карачевцев¹, Е.Б. Чабина¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Проведена направленная кристаллизация с плоским фронтом никелевого сплава системы Ni–Al–Re–Ru. В результате получена отливка с переменным по длине содержанием Al, Re и Ru (градиентная отливка). Установлено, что при кристаллизации в градиентной отливке последовательно формируются никелевые сплавы со структурами $\gamma + \gamma'$, γ' , $\gamma' + \beta$. Определены растворимости Re и Ru в γ' - и β -фазах сплавов $\gamma + \gamma'$, γ' , $\gamma' + \beta$. Для этих же сплавов определены температуры γ' -солвус, солидус и ликвидус. Обнаружено, что в никелевой системе Ni–Al–Re–Ru фаза γ' образуется по перитектической реакции $L + \gamma \rightarrow \gamma'$ при 1374 °C и по эвтектической реакции $L \rightarrow \gamma' + \beta$ – при 1372 °C.

Ключевые слова: никелевые сплавы, система Ni–Al–Re–Ru, направленная кристаллизация, плоский фронт роста, сегрегация элементов, растворимость рения и рутения в γ' - и β -фазах, температуры γ' -солвус, солидус и ликвидус

Для цитирования: Елютин Е.С., Петрушин Н.В., Карачевцев Ф.Н., Чабина Е.Б. Растворимость рения и рутения в γ' -фазе и физико-химические свойства никелевых сплавов системы Ni–Al–Re–Ru // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-3-14.

Scientific article

SOLUBILITY OF RHENIUM AND RUTHENIUM IN THE γ' -PHASE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NICKEL ALLOYS OF THE Ni–Al–Re–Ru SYSTEM

Е.С. Elyutin¹, N.V. Petrushin¹, F.N. Karachevtsev¹, E.B. Chabina¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Directional solidification with a flat front of a nickel alloy of the Ni–Al–Re–Ru system was performed. As a result, a casting with a variable length content of the elements Al, Re and Ru (gradient casting) was obtained. It is established that during solidification in a gradient casting, nickel alloys with the structures $\gamma + \gamma'$, γ' , $\gamma' + \beta$ are successively formed. The solubility's of Re and Ru in the γ' and β phases of the $\gamma + \gamma'$, γ' , $\gamma' + \beta$ alloys were determined. For the same alloys, the temperatures γ' -solvus, solidus and liquidus are determined. It was found that in the Ni–Al–Re–Ru nickel system, the γ' phase is formed by a peritectic reaction $L + \gamma \rightarrow \gamma'$ at 1374 °C and a eutectic reaction $L \rightarrow \gamma' + \beta$ at 1372 °C.

Keywords: nickel alloys, Ni–Al–Re–Ru system, directional solidification, flat growth front, segregation of alloying element, solubility of rhenium and ruthenium in the γ' and β phases, temperature γ' -solvus, temperature solidus, temperature liquidus

For citation: Elyutin E.S., Petrushin N.V., Karachevtsev F.N., Chabina E.B. Solubility of rhenium and ruthenium in the γ' -phase and physicochemical properties of nickel alloys of the Ni–Al–Re–Ru system. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-3-14.

Введение

Совершенствование авиационных ГТД главным образом связано с ростом температуры газа, что обеспечивается внедрением новых материалов и технологий [1–3]. В перспективных двигателях достижение высоких эксплуатационных характеристик возможно путем применения монокристаллических лопаток из жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), содержащих Re и Ru [4, 5]. Введение Re значительно повышает жаропрочность сплавов [6, 7]. Однако при длительном высокотемпературном воздействии Re способствует образованию нежелательных топологически плотно упакованных (ТПУ) фаз, приводящих к снижению жаропрочности [8]. Введение в ренийсодержащие сплавы Ru уменьшает скорость выделения и равновесную объемную долю ТПУ-фаз, что повышает их фазовую стабильность [9]. При доказанной пользе совместного легирования ЖНС рением и рутением исследование причин данного явления является многофакторной задачей ввиду сложного многокомпонентного состава сплавов.

Одной из причин выделения ТПУ-фаз в ренийсодержащих ЖНС является низкая растворимость рения в многокомпонентной γ' -фазе, составляющая 0,3–0,6 % (атомн.), и высокая – в γ -твердом растворе, вследствие малого значения коэффициента распределения рения между γ' - и γ -фазами: $K_{\text{Re}} \approx 0,1$ (где $K_i = C_i^{\gamma'} / C_i^{\gamma}$, $C_i^{\gamma'}$ и C_i^{γ} – соответственно концентрации в % (атомн.) i -го элемента в γ' - и γ -фазах) [10–12]. Данная особенность рения наблюдается на изотермическом (при температуре 1000 °С) сечении диаграммы состояния системы Ni–Al–Re (рис. 1, а), рассчитанном методом Calphad [13]. Экспериментально установлено, что предельная растворимость Re в γ' -фазе никелевого сплава со структурой $\gamma' + \alpha(\text{Re})$ этой системы составляет ~1 % (атомн.) [14]. Это значительно ниже, чем растворимость молибдена и вольфрама в γ' -фазе тройных систем Ni–Al–Mo и Ni–Al–W, составляющая соответственно 6,0 и 5,5 % (атомн.) [15, 16]. Растворимость рутения в γ' -фазе системы Ni–Al–Ru (рис. 1, б), согласно данным работы [17], составляет ~5 % (атомн.). Отметим, что растворимость рутения в многокомпонентной γ' -фазе ЖНС значительно меньше и составляет 0,8–1,9 % (атомн.) с коэффициентом распределения $K_{\text{Ru}} = 0,3–0,5$ [18, 19].

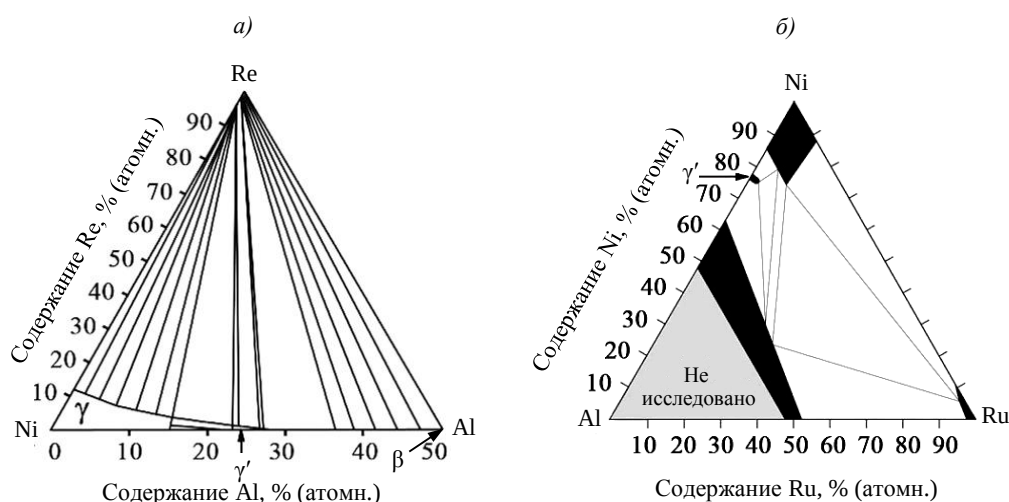


Рис. 1. Сечения фазовых диаграмм состояния тройных систем Ni–Al–Re (а) и Ni–Al–Ru (б) при температуре 1000 °С [13, 17]

Информация о влиянии рения и рутения на растворимость легирующих элементов в γ' -фазе ЖНС неоднозначна. В работе [20] отмечается, что при легировании

ЖНС рутением часть атомов рения вытесняется из γ -твердого раствора в γ' -фазу. Рений также вытесняет вольфрам из γ -твердого раствора в γ' -фазу, но не влияет на распределение молибдена между фазами, рутений не влияет на распределение вольфрама и молибдена в γ' - и γ -фазах [21].

Цель данной работы – исследование растворимости рения и рутения в γ' -фазе никелевых сплавов четырехкомпонентной системы Ni–Al–Re–Ru и физико-химических свойств (температуры фазовых превращений γ' -солвус, солидус и ликвидус) этих сплавов.

Материалы и методы

Предмет исследования – четырехкомпонентные сплавы на никелевой основе системы Ni–Al–Re–Ru, которые получали путем направленной кристаллизации с плоским фронтом роста выбранного первичного (исходного) сплава состава, здесь и далее – % (по массе): Ni–11Al–3Re–3Ru (или Ni–21,8Al–0,9Re–1,6Ru (% (атомн.)).

Концентрации Re и Ru в первичном сплаве выбирали с помощью анализа фазовых диаграмм состояния тройных систем Ni–Al–Re и Ni–Al–Ru [13, 17], а также таким образом, чтобы они соответствовали типичным монокристаллическим ЖНС четвертого поколения [4].

В отличие от технологии направленной кристаллизации, используемой в промышленности для производства турбинных лопаток авиационных двигателей [22, 23], направленная кристаллизация с плоским фронтом достаточно широко используется в физико-химическом анализе металлических материалов [24–28]. В ходе кристаллизации с плоским фронтом роста первичного сплава его компоненты сегрегируют в твердую и жидкую фазы в соответствии со своими коэффициентами распределения между твердой и жидкой фазами [24, 29]. В результате кристаллизуется отливка образца с разным по длине и однородным по сечению химическим и фазовым составом (отливка образца с макросегрегацией или градиентная отливка образца). Это позволяет из отливки изготовить образцы с разным химическим составом и провести их исследование.

В данной работе кристаллизацию с плоским фронтом роста выполняли на лабораторном оборудовании по методу Бриджмена–Стокбаргера [30, 31]. Скорость перемещения тигля с расплавом составляла 6 мм/ч, градиент температуры в расплаве перед фронтом роста составлял $G \approx 150$ °C/см. Указанные параметры направленной кристаллизации обеспечили условия плоского фронта роста и получение отливок исследуемого сплава с макросегрегацией компонентов.

На рис. 2 показана полученная методом направленной кристаллизации отливка образца диаметром ~2 см и длиной ~15 см. Отливку образца разрезали перпендикулярно направлению роста с шагом ~1 см. На торцевой поверхности полученных дисков изготавливали микрошлифы для исследования микроструктуры и фазового состава. Затем от дисков отбирали стружку для определения химического состава и вырезали образцы диаметром ~0,4 см и толщиной ~0,1 см для определения физико-химических свойств сплавов – температур γ' -солвус ($T_{п.р}^{\gamma'}$), солидус (T_S) и ликвидус (T_L).



Рис. 2. Отливка образца с макросегрегацией, полученная методом направленной кристаллизации с плоским фронтом роста первичного сплава Ni–11Al–3Re–3Ru

Химический состав сплавов определяли методом атомно-эмиссионного анализа, температуры $T_{п,р}^{\gamma'}$, T_S и T_L – методом дифференциального термического анализа (ДТА) при нагреве образцов в среде гелия со скоростью 20 °С/мин. Погрешность определения температур составляет ± 3 °С.

Микроструктуру исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Подготовка микрошлифов проведена с помощью химического травления. Фазовый состав образцов определяли на нетравленных микрошлифах методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Закристаллизованная с плоским фронтом роста отливка из сплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru (рис. 2) не имела стартовой области (области с равноосной зеренной структурой) и в области направленного роста состояла из длинных столбчатых зерен, простирающихся вплоть до прибыльной части, затвердевшей самопроизвольно после завершения процесса направленной кристаллизации.

Атомно-эмиссионный анализ различных участков отливки образца выявил изменение концентрации компонентов (макросегрегацию) в области направленного роста, приведенное на рис. 3 в виде кривых распределения Al, Re и Ru по отношению к доле закристаллизованного сплава – доле твердой фазы q .

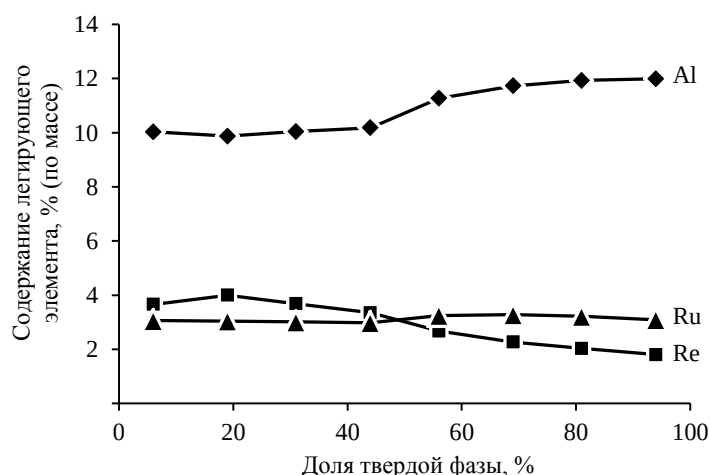


Рис. 3. Распределение алюминия, рутения и рения по длине области направленного роста отливки образца после кристаллизации с плоским фронтом роста первичного сплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru в зависимости от доли твердой фазы q

Видно, что концентрация алюминия C_{Al} изменяется с ~ 10 % (по массе) в начальной части до ~ 12 % (по массе) в конечной части области направленного роста отливки образца. Следовательно, в ходе кристаллизации с плоским фронтом роста расплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru алюминий оттесняется в жидкую фазу. В сечениях вблизи $q \approx 50$ %, где $C_{Al} \approx 11$ % (по массе), наблюдается перелом на зависимости $C_{Al} = f(q)$ с почти скачкообразным увеличением параметра C_{Al} , что, по-видимому, связано с изменением типа фазового превращения при кристаллизации. Содержание Re соответственно уменьшается с 3,7 до 1,8 % (по массе), т. е. Re оттесняется в процессе кристаллизации с плоским фронтом роста в твердую фазу. Сегрегация Ru по длине области направленного

роста отливки не наблюдается, его концентрация практически не изменяется по длине градиентной отливки образца, наблюдается только тенденция к увеличению его концентрации с 3,01 до 3,22 % (по массе).

Согласно результатам исследования с использованием методов РЭМ, РСМА и ДТА, градиентная отливка из первичного сплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru, сформировавшаяся в результате макросегрегации компонентов Al, Re и Ru, имеет различные по длине микроструктуру, фазовый состав и физико-химические свойства.

Микроструктура в нижней части области направленного роста отливки при $q < 50$ % представлена двумя фазами переменного состава: γ' -фазой на основе интерметаллического соединения Ni_3Al в виде крупных частиц размером ~ 5 мкм (темное поле на рис. 4, а) и матричным твердым γ -раствором элементов в никеле (светлые прожилки на рис. 4, а). Химический состав этих фаз, полученный методом РСМА, приведен в табл. 1.

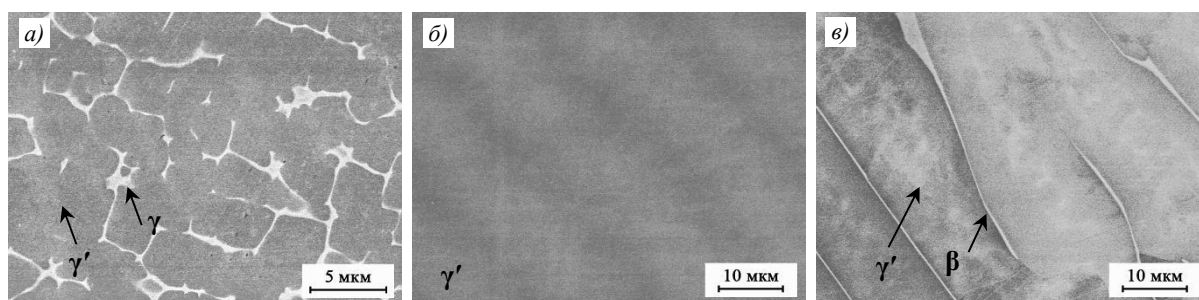


Рис. 4. Микроструктура (РСМА) сплавов системы Ni–Al–Re–Ru после направленной кристаллизации с плоским фронтом в поперечных сечениях градиентной отливки из первичного сплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru с долей твердой фазы q : 11 (а), 60 (б) и 98 % (в)

Коэффициенты распределения Re и Ru между γ' - и γ -фазами K_i (где $K_i = C_i^{\gamma'} / C_i^{\gamma}$; $C_i^{\gamma'}$ и C_i^{γ} – соответственно концентрация в % (атомн.) i -го элемента в γ' - и γ -фазах) в четырехкомпонентных сплавах системы Ni–Al–Re–Ru со структурой $\gamma + \gamma'$ составляют $K_{\text{Re}} = 0,6$ и $K_{\text{Ru}} = 0,4$ соответственно (табл. 1). Предельная растворимость Re и Ru в γ' -фазе этих сплавов составляет соответственно 1,1 и 1,5 % (атомн.) при максимальной растворимости алюминия, равной 21,1 % (атомн.).

В сплавах, вырезанных из средней части области направленного роста градиентной отливки ($q = 60$ –70 %), методом РЭМ наблюдали только одну фазу (рис. 4, б) состава, % (атомн.): Ni–23,1Al–0,6Re–1,9Ru (табл. 1). Концентрация Al в этой фазе аналогична его концентрации в γ' -фазе систем Ni–Al–X (где X: Mo, W, Ta и др.) [32, 33]. Поэтому эту фазу следует отнести к γ' -фазе на основе интерметаллического соединения Ni_3Al , легированной Re и Ru. Растворимость Re и Ru в γ' -фазе этого состава составляет 0,5 и 1,9 % (атомн.) соответственно.

Микроструктура верхней части отливки в области направленного роста при $q > 70$ % (рис. 4, в) состоит из матричной γ' -фазы, концентрация Al в которой составляет 23,6 % (атомн.), и пластинчатых фазовых выделений состава в % (атомн.): Ni–34,2Al–7,1Ru (табл. 1). Методом РСМА наличие Re в химическом составе пластинчатой фазы не обнаружено. Судя по химическому составу, эту фазу можно отнести к моноалюминиду NiAl (β -фаза), легированному Ru в количестве 7,1 % (атомн.). Растворимость Re и Ru в γ' -фазе этого двухфазного сплава составляет 0,5 и 1,4 % (атомн.) соответственно.

Таблица 1

Химический состав сплавов, их фаз и коэффициенты распределения элементов между фазами в различных сечениях* отливки образца после кристаллизации с плоским фронтом роста первичного сплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru

Параметр	Доля твердой фазы q , %	Концентрация, % (атомн.), и величина K_i соответствующего элемента		
		Al	Re	Ru
C_i	11	19,9	1,2	1,7
$C_i^{\gamma'}$		20,3	1,1	1,5
C_i^{γ}		12,0	1,7	3,5
K_i		1,7	0,6	0,4
C_i	48	20,6	1,0	1,6
$C_i^{\gamma'}$		21,1	0,9	1,5
C_i^{γ}		13,7	1,5	3,5
K_i		1,5	0,6	0,4
C_i	63	22,7	0,7	1,7
$C_i^{\gamma'}$		22,9	0,5	1,9
C_i	94	23,4	0,5	1,6
$C_i^{\gamma'}$		23,6	0,5	1,4
C_i^{β}		34,2	0	7,1

* Сечения отливки характеризовали долей твердой фазы q .

Примечание. C_i – концентрация i -го элемента в сплаве; $C_i^{\gamma'}$, C_i^{γ} и C_i^{β} – соответственно концентрации i -го элемента в γ' -, γ - и β -фазах; $K_i = C_i^{\gamma'} / C_i^{\gamma}$ – коэффициенты распределения i -го элемента между γ' - и γ -фазами.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что растворимость Re и Ru в γ' -фазе исследованных четырехкомпонентных сплавов системы Ni–Al–Re–Ru значительно меньше, чем в соответствующих трехкомпонентных системах Ni–Al–X (где X: Re, Ru). Вместе с тем в системе Ni–Al–Re–Ru суммарная растворимость (Re + Ru) больше, чем растворимость Re в системе Ni–Al–Re, но меньше, чем растворимость Ru в системе Ni–Al–Ru. Следует учесть, что в четырехкомпонентной системе Ni–Al–W–Mo суммарная растворимость (W + Mo) в γ' -фазе выше, чем растворимость W и Mo в γ' -фазе соответствующих трехкомпонентных систем Ni–Al–X (где X: W, Mo) [15, 34].

Методом ДТА при нагреве образцов, отобранных из области направленного роста градиентной отливки из первичного сплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru, определены температуры фазовых превращений ($T_{п.р}^{\gamma'}$, T_S и T_L) в сплавах системы Ni–Al–Re–Ru с различной структурой. В табл. 2 показаны экспериментальные результаты этого анализа.

Видно, что увеличение температуры полного растворения $T_{п.р}^{\gamma'}$ никелевых сплавов $\gamma + \gamma'$ четырехкомпонентной системы Ni–Al–Re–Ru с повышением значений q обусловлено возрастанием содержания Al в сплаве $\gamma + \gamma'$. Кроме того, численные значения температуры $T_{п.р}^{\gamma'}$ хорошо согласуются с кривой растворимости Al в Ni на диаграмме состояния бинарной системы Ni–Al, представленной в справочнике [35]. Это позволяет сделать вывод, что γ' -фаза в сплавах $\gamma + \gamma'$ образуется путем распада матричного γ -твердого раствора при охлаждении с температуры T_S . Температура $T_{п.р}^{\gamma'}$ повышается с

1327 °C при $C_{Al} = 19,8 \%$ (атомн.) до 1342 °C при $C_{Al} = 20,5 \%$ (атомн.). При этом Re и Ru заметного влияния на эту характеристику не оказали, как это отмечалось ранее для ЖНС, в части касающейся их легирования Ru [26] и Re [36]. Концентрационная зависимость температур T_S и T_L никелевых сплавов структуры $\gamma + \gamma'$ незначительная и может быть объяснена разнонаправленным влиянием Re и Ru на эти свойства. Отметим, что в никелевых трехкомпонентных системах Ni–Al–X (где X: Re, Ru) рений повышает температуру T_S [27], а рутений практически не влияет на температуру T_L [37].

Таблица 2

**Температуры фазовых превращений в никелевых сплавах различных сечений
отливки образца после кристаллизации с плоским фронтом роста
первичного сплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru**

Доля твердой фазы q , %	Концентрация элемента в Ni-сплаве, % (атомн.)			Структура сплава	$T_{п.р}^{\gamma'}$	T_S	T_L
	Al	Re	Ru		°C		
14	19,8	1,1	1,7	$\gamma + \gamma'$	1327	1387	1431
26	20,1	1,1	1,6		1334	1383	1426
40	20,5	0,9	1,6		1342	1380	1427
63	22,7	0,7	1,7	γ'	–	1374	1404
75	23,1	0,6	1,7	$\gamma' + \beta$	–	1372	1404
88	23,3	0,5	1,6		–	1372	1401

Сопоставляя результаты, приведенные в табл. 1 и 2 для сплавов со структурами γ' и $\gamma' + \beta$, с новой версией фрагмента диаграммы состояния системы Ni–Al в области составов, соответствующих γ' -фазе [38–41], можно заключить следующее:

– последние порции никелевого расплава состава (% (атомн.)) Ni–22,7Al–0,7Re–1,7Ru кристаллизуются по перитектической реакции с образованием γ' -фазы при температуре 1374 °C;

– последние порции никелевых расплавов состава (% (атомн.)) Ni–23,1Al–0,6Re–1,7Ru и Ni–23,3Al–0,5Re–1,6Ru кристаллизуются по эвтектической реакции с образованием двойной эвтектики $\gamma' + \beta$ при температуре 1372 °C.

Заключения

При направленной кристаллизации с плоским фронтом роста первичного четырехкомпонентного сплава состава Ni–11Al–3Re–3Ru происходит макросегрегация компонентов. Изготовленная отливка образца имеет разный химический состав по длине (градиентная отливка), а также различные физико-химические и структурно-фазовые характеристики.

Установлено, что в градиентной отливке при направленной кристаллизации алюминий оттесняется в расплав и его содержание повышается с возрастанием доли закристаллизовавшегося расплава, а рений, напротив, оттесняется в твердую фазу и его содержание уменьшается, при этом рутений не сегрегирует в ходе направленной кристаллизации и его концентрация по длине градиентной отливки остается постоянной.

При направленной кристаллизации в зависимости от распределения Al, Re и Ru по длине градиентной отливки последовательно формируются сплавы с фазовым составом: $\gamma + \gamma'$, γ' и $\gamma' + \beta$, где γ – твердый раствор Re и Ru в Ni; γ' – фаза на основе интерметаллида Ni_3Al , легированного Re и Ru; β – фаза на основе алюминида никеля ($NiAl$), легированного Ru.

В четырехкомпонентных сплавах системы Ni–Al–Re–Ru определена растворимость компонентов Re и Ru в γ' -фазе, составляющая в сплаве на основе $\gamma + \gamma'$: 1,1 и

1,5 % (атомн.); в сплаве на основе γ' -фазы: 0,5 и 1,9 % (атомн.); в сплаве на основе $\gamma' + \beta$: 0,5 и 1,4 % (атомн.) соответственно; растворимость Ru в β -фазе составляет 7,1 % (атомн.); наличие Re в β -фазе не обнаружено. По сравнению с трехкомпонентными сплавами систем Ni–Al–X (где X: Ru, Re) одновременное взаимодействие Re и Ru уменьшает их растворимость в γ' -фазе четырехкомпонентных сплавов Ni–Al–Re–Ru.

Определены температуры полного растворения γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе (γ' -солвус), солидус и ликвидус никелевых сплавов со структурами на основе $\gamma + \gamma'$, γ' и $\gamma' + \beta$ системы Ni–Al–Re–Ru. В сплавах на основе $\gamma + \gamma'$ температура солвус γ' -фазы повышается с 1327 °C при $C_{Al} = 19,8$ % (атомн.) до 1342 °C при $C_{Al} = 20,5$ % (атомн.), Re и Ru заметного влияния на эту характеристику не оказали. Обнаружено незначительное совместное влияние Re и Ru на температуры солидус и ликвидус никелевых сплавов на основе $\gamma + \gamma'$.

Обнаружено, что в четырехкомпонентной системе Ni–Al–Re–Ru при кристаллизации γ' -фаза образуется по перитектической реакции $L + \gamma \rightarrow \gamma'$ при температуре 1374 °C и по эвтектической реакции $L \rightarrow \gamma' + \beta$ – при температуре 1372 °C.

Список источников

1. Работы ведущих авиадвигателестроительных компаний в обеспечении создания перспективных авиационных двигателей (аналитический обзор) / под общ. ред. В.А. Скибина, В.И. Солониной. М.: ЦИАМ, 2010. 678 с.
2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
3. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: Газотурбинные технологии, 2017. 854 с.
4. Reed R.C. The Superalloys. Fundamentals and Applications. Cambridge: United Kingdom at University Press, 2006. 372 p.
5. Бондаренко Ю.А. Тенденции развития высокотемпературных металлических материалов и технологий при создании современных авиационных газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2 (55). С. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
6. Каблов Е.Н. Физико-химические и технологические особенности создания жаропрочных сплавов, содержащих рений // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия, 2005. Т. 46. № 3. С. 155–167.
7. Lu F., Antonov S., Zheng Y. et al. Effect of Re on long-term creep behavior of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications // Superalloys 2020. TMS, 2020. P. 218–227.
8. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Епишин А.И., Елютин Е.С. Синергическое влияние рения и рутения на длительную прочность монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов III–IV поколений // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. № 8. С. 888–894.
9. Matuszewski K., Rettig R., Matysiak H. et al. Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-base superalloys of 3rd and 4th generation // Acta Materialia. 2015. Vol. 95. P. 274–283. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.05.033.
10. Glatzel U. Microstructure and internal strains of undeformed and creep deformed samples of a Nickel-base superalloy. Berlin: Verlag Dr. Köster, 1994. 80 p.
11. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В., Морозова Г.И., Светлов И.Л. Физико-химические факторы жаропрочности никелевых сплавов, содержащих рений // Авиационные материалы и технологии. 2004. № 1. С. 37–47.
12. Shu D., Tian S., Liu L. et al. Influence of Re/Ru on concentration in γ/γ' phases of in nickel-base single crystal superalloys // Materials and Design. 2017. Vol. 132. P. 198–207.
13. Saunders N. Phase diagram calculation for Ni-base superalloys // Superalloys 1996. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1996. P. 101–110.

14. Петрушин Н.В., Бронфин М.Б., Чабина Е.Б., Дьячкова Л.А. Фазовые превращения и структура направленно закристаллизованных интерметаллидных сплавов системы Ni–Al–Re // *Металлы*. 1994. № 3. С. 85–93.
15. Chakravorty S., West D.R.F. Constitution of Ni₃Al–Ni₃Mo–Ni₃W section of Ni–Al–Mo–W system // *Materials Science and Technology*. 1986. Vol. 2. No. 10. P. 989–996.
16. Удовский А.Л., Олдаковский И.В., Молдавский В.Г. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых равновесий системы Ni–NiAl–W в интервале 900–1500 °С // *Металлы*. 1991. № 4. С. 112–123.
17. Tryon B., Pollock T.M. Experimental assessment of the Ru–Al–Ni ternary phase diagram at 1000 and 1100 °C // *Materials Sciences and Engineering A*. 2006. Vol. 430. P. 266–276.
18. Van Sluytman J.S., La Fontaine A., Cairney J.M., Pollock T.M. Elemental partitioning of platinum metal containing Ni-base superalloys using electron microprobe analysis and atom probe tomography // *Acta Materialia*. 2010. Vol. 58. P. 1952–1962.
19. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Конакова И.П. и др. Структурные и фазовые превращения в монокристаллическом никелевом сплаве, легированном рением и рутением, в условиях испытаний на длительную прочность // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2015. № 8 (722). С. 55–59.
20. Wang X.G., Liu J.L., Jin T., Sun X.F. The effects of ruthenium additions on tensile deformation mechanisms of single crystal superalloys at different temperatures // *Materials and Design*. 2014. Vol. 63. P. 286–293.
21. Wang Y.-J., Wang C.-J. The alloying mechanisms of Re, Ru in quaternary Ni-based superalloys γ/γ' interface: A first principle calculation // *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 490. P. 242–249.
22. Каблов Е.Н., Герасимов В.В., Висик Е.М. Технологические особенности получения монокристаллических образцов и турбинных лопаток из высокорениевых жаропрочных сплавов на установках УВНК-9 и ВИАМ-1790 // *Авиационные материалы и технологии*. 2004. № 1. С. 91–97.
23. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // *Труды ВИАМ*. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
24. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Курдюмов Г.М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976. 200 с.
25. Epishin A., Brückner U., Portella P.D., Link T. Influence of small rhenium additions on the lattice spacing of nickel solid solution // *Scripta Materialia*. 2003. Vol. 48. P. 455–459.
26. Епишин А.И., Родин А.О., Бокштейн Б.С., Светлов И.Л. Взаимная диффузия в бинарных сплавах системы Ni–Re // *Физика металлов и металловедение*. 2015. Т. 116. № 2. С. 184–190.
27. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Чабина Е.Б. Фазовые и структурные превращения при направленной кристаллизации с плоским фронтом интерметаллидных эвтектических сплавов на основе никеля // *Труды ВИАМ*. 2020. № 3 (87). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-13-29.
28. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Nazarkin R.M. et al. Segregation of alloying elements in directionally solidified Re–Ru-containing Ni-based superalloy // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2016. Vol. 7. No. 6. P. 824–831.
29. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of solidification. Fourth revised edition. Uetikon-Zuerich: Trans Tech Publications Ltd., 1998. 306 p.
30. Bridgman P.W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin // *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*. 1925. Vol. 60. P. 305–383. DOI: 10.2307/25130058.
31. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. М.: Металлургия, 1980. 274 с.
32. Лашко Н.Ф., Заславская Л.В., Козлова М.Н. и др. Физико-химический фазовый анализ сталей и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 336 с.

33. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок: в 2 кн. / под ред. Ч.Т. Симса, Н.С. Столоффа, У.К. Хагеля; пер. с англ. М.: Металлургия, 1995. Кн. 1. 768 с.
34. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толорайя В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
35. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов: справочник. Киев: Наукова Думка, 1986. 598 с.
36. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы для лопаток с направленной и монокристаллической структурой (часть I) // Материаловедение. 1997. № 4. С. 32–39.
37. Feng Q., Nandy T.K., Tin S., Pollock T.M. Solidification of high-refractory ruthenium-containing superalloys // *Acta Materialia*. 2003. Vol. 51. No. 1. P. 269–284. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00397-X.
38. Bremer F.J., Beyss M., Karthaus E. et al. Experimental analysis of the Ni–Al phase diagram // *Journal Crystal Growth*. 1988. Vol. 87. No. 2–3. P. 185–192.
39. Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V. et al. Phase diagram studies on the Al–Ni system // *Zeitschrift fur Naturforschung*. 1987. Vol. 42a. P. 1327–1332.
40. Verhoeven J.D., Lee J.H., Laabs F.C., Jones L.L. The phase equilibria of Ni₃Al evaluated by directional solidification and diffusion couple experiment // *Journal Phase Equilibrium*. 1991. Vol. 12. No. 1. P. 15–23.
41. Удовский А.Л., Олдаковский И.В., Молдавский В.Г. О ревизии диаграммы состояния системы никель–алюминий // Доклады АН СССР. 1991. Т. 317. № 1. С. 161–165.

References

1. *The work of leading aircraft engine companies in ensuring the creation of advanced aircraft engines (analytical review)*. Ed. V.A. Skibin, V.I. Solonin. Moscow: TsiAM, 2021, 678 p.
2. Kablov E.N. Materials of the new generation – the basis of innovation, technological leadership and national security of Russia. *Intelлект i tekhnologii*, 2016, no. 2 (14), pp. 16–21.
3. Logunov A.V. *Heat-resistant nickel alloys for blades and disks of gas turbines*. Rybinsk: Gas Turbine Technologies, 2017, 854 p.
4. Reed R.C. *The Superalloys. Fundamentals and Applications*. Cambridge: United Kingdom at University Press, 2006, 372 p.
5. Bondarenko Yu.A. Trends in the development of high-temperature metal materials and technologies in the production of modern aircraft gas turbine engines. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 3–11. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-3-11.
6. Kablov E.N. Physico-chemical and technological features of the creation of heat-resistant alloys containing rhenium. *Vestnik Moskovskogo universiteta*. Ser. 2: Chemistry, 2005, vol. 46, no. 3, pp. 155–167.
7. Lu F., Antonov S., Zheng Y. et al. Effect of Re on long-term creep behavior of nickel-based single-crystal superalloys for industrial gas turbine applications. *Superalloys 2020*. TMS, 2020, pp. 218–227.
8. Svetlov I.L., Petrushin N.V., Epishin A.I., Elyutin E.S. Synergistic effect of rhenium and ruthenium on the long-term strength of single crystals of nickel heat-resistant alloys III–IV generations. *Fizika metallov i metallovedenie*, 2022, vol. 123, no. 8, pp. 888–894.
9. Matuszewski K., Rettig R., Matysiak H. et al. Effect of ruthenium on the precipitation of topologically close packed phases in Ni-base superalloys of 3rd and 4th generation. *Acta Materialia*, 2015, vol. 95, pp. 274–283. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.05.033.
10. Glatzel U. *Microstructure and internal strains of undeformed and creep deformed samples of a Nickel-base superalloy*. Berlin: Verlag Dr. Köster, 1994, 80 p.
11. Kablov E.N., Petrushin N.V., Morozova G.I., Svetlov I.L. Physical and chemical factors of heat resistance of nickel alloys containing rhenium. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2004, no. 1, pp. 37–47.
12. Shu D., Tian S., Liu L. et al. Influence of Re/Ru on concentration in γ/γ' phases of in nickel-base single crystal superalloys. *Materials and Design*, 2017, vol. 132, pp. 198–207.

13. Saunders N. Phase diagram calculation for Ni-base superalloys. *Superalloys 1996*. Pennsylvania: Minerals, Metals & Materials Society, 1996, pp. 101–110.
14. Petrushin N.V., Bronfin M.B., Chabina E.B., Dyachkova L.A. Phase transformations and structure of directionally crystallized intermetallic alloys of the Ni–Al–Re system. *Metally*, 1994, no. 3, pp. 85–93.
15. Chakravorty S., West D.R.F. Constitution of Ni₃Al–Ni₃Mo–Ni₃W section of Ni–Al–Mo–W system. *Materials Science and Technology*, 1986, vol. 2, no. 10, pp. 989–996.
16. Udovskiy A.L., Oldakovskiy I.V., Moldavskiy V.G. Theoretical and experimental studies of phase equilibria of the Ni–NiAl–W system in the range of 900–1500 °C. *Metally*, 1991, no. 4, pp. 112–123.
17. Tryon B., Pollock T.M. Experimental assessment of the Ru–Al–Ni ternary phase diagram at 1000 and 1100 °C. *Materials Sciences and Engineering A*, 2006, vol. 430, pp. 266–276.
18. Van Sluytman J.S., La Fontaine A., Cairney J.M., Pollock T.M. Elemental portioning of platinum metal containing Ni-base superalloys using electron microprobe analysis and atom probe tomography. *Acta Materialia*, 2010, vol. 58, pp. 1952–1962.
19. Kuznetsov V.P., Lesnikov V.P., Konakova I.P. Structural and phase transformations in a single-crystal nickel alloy alloyed with rhenium and ruthenium under conditions of long-term strength testing. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2015, no. 8 (722), pp. 55–59.
20. Wang X.G., Liu J.L., Jin T., Sun X.F. The effects of ruthenium additions on tensile deformation mechanisms of single crystal superalloys at different temperatures. *Materials and Design*, 2014, vol. 63, p. 286–293.
21. Wang Y.-J., Wang C.-J. The alloying mechanisms of Re, Ru in quaternary Ni-based superalloys γ/γ' interface: A first principle calculation. *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 490, pp. 242–249.
22. Kablov E.N., Gerasimov V.V., Visik E.M. Technological features of obtaining single-crystal samples and turbine blades from high-rhenium heat-resistant alloys at UVNK-9 and VIAM-1790 units. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2004, no. 1, pp. 91–97.
23. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 18, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12. (дата обращения: 18.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
24. Vigdorovich V.N., Volpyan A.E., Kurdyumov G.M. *Directed crystallization and physical and chemical analysis*. Moscow: Khimiya, 1976, 200 p.
25. Epishin A., Brückner U., Portella P.D., Link T. Influence of small rhenium additions on the lattice spacing of nickel solid solution. *Scripta Materialia*, 2003, vol. 48, pp. 455–459.
26. Epishin A.I., Rodin A.O., Bokshtein B.S., Svetlov I.L. Mutual diffusion in binary alloys of the Ni–Re system. *Fizika metallov i metallovedeniye*, 2015, vol. 116, no. 2, pp. 184–190.
27. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Chabina E.B. Phase and structural transformations in directionally solidified with plant front intermetallic eutectic Ni-based alloys. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 16, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-13-29.
28. Petrushin N.V., Elyutin E.S., Nazarkin R.M. et al. Segregation of alloying elements in directionally solidified Re–Ru-containing Ni-based superalloy. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2016, vol. 7, no. 6, pp. 824–831.
29. Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of solidification. Fourth revised edition*. Uetikon-Zuerich: Trans Tech Publications Ltd., 1998, 306 p.
30. Bridgman P.W. Certain physical properties of single crystals of tungsten, antimony, bismuth, tellurium, cadmium, zinc, and tin. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1925, vol. 60, pp. 305–383. DOI: 10.2307/25130058.
31. Kurts V., Deputy P.R. Directed crystallization of eutectic materials. Moscow: Metallurgiya, 1980, 274 p.
32. Lashko N.F., Zaslavskaya L.V., Kozlova M.N. et al. *Physico-chemical phase analysis of steels and alloys*. Moscow: Metallurgiya, 1978, 336 p.

33. *Superalloys II. Heat-resistant materials for aerospace and industrial power plants*: in 2 books. Ed. Ch.T. Sims, N.S. Stoloff, W.K. Hagel. Trans. from Engl. Moscow: Metallurgiya, 1995, book 1, 768 p.
34. Shalin R.E., Svetlov I.L., Kachanov E.B., Tolorayya V.N., Gavrilin O.S. *Single crystals of nickel heat-resistant alloys*. Moscow: Mashinostroenie, 1997, 336 p.
35. Barabash O.M., Koval Yu.N. *Crystal structure of metals and alloys*: reference book. Kyiv: Naukova Dumka, 1986, 598 p.
36. Kablov E.N., Svetlov I.L., Petrushin N.V. Nickel heat-resistant alloys for blades with directional and single-crystal structure (part I). *Materialovedenie*, 1997, no. 4, pp. 32–39.
37. Feng Q., Nandy T.K., Tin S., Pollock T.M. Solidification of high-refractory ruthenium-containing superalloys. *Acta Materialia*, 2003, vol. 51, no. 1, pp. 269–284. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00397-X.
38. Bremer F.J., Beyss M., Karthaus E. et al. Experimental analysis of the Ni–Al phase diagram. *Journal Crystal Growth*, 1988, vol. 87, no. 2–3, pp. 185–192.
39. Hilpert K., Kobertz D., Venugopal V. et al. Phase diagram studies on the Al–Ni system. *Zeitschrift für Naturforschung*, 1987, vol. 42a, pp. 1327–1332.
40. Verhoeven J.D., Lee J.H., Laabs F.C., Jones L.L. The phase equilibria of Ni₃Al evaluated by directional solidification and diffusion couple experiment. *Journal Phase Equilibrium*, 1991, vol. 12, no. 1, pp. 15–23.
41. Udovskiy A.L., Oldakovskiy I.V., Moldavskiy V.G. On the revision of the state diagram of the nickel-aluminum system. *Doklady AN SSSR*, 1991, vol. 317, no. 1, pp. 161–165.

Информация об авторах

Елютин Евгений Сергеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Петрушин Николай Васильевич, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Карачевцев Федор Николаевич, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Чабина Елена Борисовна, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Evgeny S. Elyutin, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikolay V. Petrushin, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Fedor N. Karachevtsev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Elena B. Chabina, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 29.03.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.04.2023.

The article was submitted 29.03.2023; approved and accepted for publication after reviewing 13.04.2023.

Научная статья

УДК 621.792.053

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-15-24

ТЕПЛОСТОЙКИЙ ПОЛИИМИДНЫЙ КЛЕЙ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

К.Р. Ахмадиева¹, А.П. Петрова¹, А.Л. Шошева¹, В.В. Боков¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены основные физико-механические свойства полиимидного пленочного клея марки ВК-103, который представляет собой смесь имидообразующих компонентов, армированную нетканой стекловуалью. Исследовано влияние армирующего наполнителя на прочность клеевых соединений при сдвиге. Приведены свойства клея ВК-103 после воздействия различных эксплуатационных факторов и в сравнении с зарубежными аналогами. Клей ВК-103 предназначен для склеивания металлов (стали, титановые сплавы) и многослойных конструкций из ПКМ с температурой эксплуатации до 320 °С.

Ключевые слова: полиимиды, полиимидный клей, теплостойкие клеи, прочность клеевых соединений при сдвиге, термостойкие полимерные композиционные материалы (ПКМ)

Для цитирования: Ахмадиева К.Р., Петрова А.П., Шошева А.Л., Боков В.В. Теплостойкий полиимидный клей конструкционного назначения // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-15-24.

Scientific article

HEAT-RESISTANT POLYIMIDE ADHESIVE OF CONSTRUCTIVE PURPOSES

K.R. Akhmadieva¹, A.P. Petrova¹, A.L. Shosheva¹, V.V. Bokov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The main physical and mechanical properties of polyimide adhesive VK-103 are discussed. The film adhesive VK-103 is a mixture of imide-forming components reinforced with non-woven glass veil. The effect of reinforcing filler on the shear strength of adhesive bonds are investigated. The properties of the adhesive VK-103 after exposure to various operational factors and in comparison with existing foreign analogues are given. The adhesive VK-103 is specialized for bonding metals and multilayer structures of PCM with an operating temperature of up to 320 °C.

Keywords: polyimides, polyimide adhesive, heat-resistant adhesives, shear strength of adhesive bonds, high-temperature polymer composite materials (PCM)

For citation: Akhmadieva K.R., Petrova A.P., Shosheva A.L., Bokov V.V. Heat-resistant polyimide adhesive of constructive purposes. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-15-24.

Введение

Непрерывное развитие областей современной техники – в первую очередь авиастроения и ракетостроения – определяет необходимость создания новых термостойких полимерных материалов, в том числе и клеев.

Начиная с середины 1950-х гг. в мире проводятся многочисленные исследования, направленные на создание новых термостойких полимеров. Эти исследования привели к разработке значительного количества элементоорганических соединений и ароматических карбоцепных полимеров, обладающих комплексом ценных свойств, но химия ароматических полимеров – так называемых полигетероариленов, которые содержат различные гетероциклы в основных цепях макромолекул, получила наибольшее развитие [1].

В ряду полигетероариленов широкое промышленное распространение получили полиимиды, разработка и внедрение которых в промышленность позволили решить проблему получения полимерных материалов, способных к длительной эксплуатации при температурах $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Уровень прочностных свойств полиимидных полимерных композиционных материалов (ПКМ) меньше, чем у пластиков на основе «традиционных» связующих – эпоксидных, эпоксифенольных и фенолформальдегидных смол. Для переработки полиимидов требуется применение термостойких вспомогательных материалов, а также специального оборудования. В связи с этим использование полиимидов целесообразно в случае повышенных эксплуатационных требований к материалу: рабочие температуры $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и воздействие агрессивных жидкостей, ионизирующего излучения, влажности, циклического термостарения.

Термостойкие полиимидные клеи используются при производстве авиационных двигателей, элементов планера и рулевого управления самолетов, в том числе в сотовых конструкциях, а также в многоразовых разгонных блоках космических ракет [2–4].

Наиболее широкое распространение находят полиимидные клеи на основе форполимеров, циклизированных полиимидов линейного или редкосшитого строения, а также термореактивных составов с ненасыщенными концевыми группами, способными к дальнейшим химическим реакциям. Активные работы по созданию таких клеев проводят фирмы DuPont, NASA, Renegade Materials Corporation и Cytac Solvay Group. В результате разработана линейка клеев, клеящие соединения на основе которых выдерживают воздействие температур до $340\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые за рубежом за последние годы в области создания полиимидных клеев, актуальным является создание отечественных полиимидных клеев с повышенной тепло- и термостойкостью, обеспечивающих высокую прочность соединений в процессе эксплуатации.

С 1950-х гг. в ВИАМ (в настоящее время – НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) активно развиваются исследования в области термостойких материалов на основе гетероциклических полимеров [5–9]. Полиимидные связующие полимеризационного типа являются одной из перспективных разработок последних лет. Этот класс материалов представляет собой имидообразующую смесь компонентов с реакционноспособными концевыми группами, при отверждении которых образуются полиимиды сетчатого строения.

В 2017 г. в ВИАМ разработано полиимидное связующее полимеризационного типа марки ВС-51 (ТУ 1-595-12-1682–2017), позволяющее получить угле- и стеклопластики с рабочей температурой до $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10, 11]. Преимуществами полиимидного связующего марки ВС-51 является низкая пористость отвержденных изделий, высокие тепло- и термостойкость, а также механические свойства, сохраняющиеся после длительного воздействия высоких температур.

Для изготовления многослойных конструкций из высокотемпературных ПКМ потребовалась разработка технологичного полиимидного клея, обеспечивающего высокий уровень прочностных свойств при температурах эксплуатации до $320\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В настоящее время разработан и паспортизован полиимидный пленочный клей марки ВК-103 (ТУ 1-595-12-1916–2020), предназначенный для склеивания металлов (стали, титановых сплавов) и многослойных конструкций из полимерных композиционных материалов с температурой эксплуатации до 320 °С. Пленочный клей марки ВК-103 представляет собой смесь имидообразующих компонентов, армированную нетканой стекловальюю.

В данной статье приводятся основные технологические и физико-механические свойства клея ВК-103, в том числе в сравнении с зарубежными аналогами, а также значения механических свойств после воздействия различных эксплуатационных факторов.

Материалы и методы

Объектом исследования является полиимидный пленочный клей марки ВК-103 (ТУ 1-595-12-1916–2020), разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Исходными компонентами для получения полиимидного клея являлись: диангидрид 3,3',4,4'-бензофенон тетракарбоновой кислоты, эндиловый ангидрид, смесь ароматических диаминов с гибкоцепными фрагментами, смесь этилового абсолютного спирта и бутанола-1. Клей ВК-103 получали в реакторе, снабженном обогревом, мешалкой, обратным холодильником и термометром. Изготовление клея осуществляли в две стадии: *на первой стадии* получали смесь кислых эфиров карбоновых кислот путем взаимодействия соответствующих ангидридов с эквимольным количеством смеси спиртов; *на второй стадии* осуществлялось взаимодействие смеси диаминов с полученным расплавом кислых эфиров карбоновых кислот. Клеевая масса представляет собой смесь имидообразующих компонентов, при отверждении которой образуется полиимид сетчатого строения. По внешнему виду клеевая масса представляет собой твердую смолу от светло-желтого до темно-коричневого цвета без механических включений. Соотношение исходных компонентов выбрано из расчета получения олигоимида с молекулярной массой, равной 1500 г/моль.

На основе полученной клеевой массы изготавливали пленочный клей, армированный нетканой стекловалью с поверхностной плотностью 30 г/м².

Кажущуюся вязкость по Брукфильду клеевой массы определяли по ГОСТ 25271–93, температуру стеклования отвержденного клея ВК-103 – методом ТМА по ГОСТ Р 56723–2015, температуру начала интенсивной термоокислительной деградации отвержденного клея ВК-103 – по ГОСТ Р 56721–2015.

Определяли прочность:

- при сдвиге клеевых соединений на основе клея марки ВК-103 и полос листового материала (стали 30ХГСА, титанового сплава ВТ6) – по ГОСТ 14759–69;
- при сдвиге клеевых соединений на основе клея марки ВК-103 и образцов ПКМ (стеклопластика ВПС-72, углепластика ВКУ-61) – по ГОСТ Р 57834–2017;
- при равномерном отрыве клеевых соединений на основе клея ВК-103 и цилиндрических «грибков» из титанового сплава ВТ6 – по ГОСТ 14760–69.

Результаты и обсуждение

Основным направлением работ при создании современных полиимидных клеев является повышение их термостойкости, механических характеристик и упрощение технологии склеивания. Наиболее успешно технологические проблемы без снижения тепло- и термостойкости решаются при использовании клеев на основе смесей имидообразующих мономеров [12, 13].

Установлено, что исходными компонентами для синтеза полиимидов являются ароматические амины и ангидриды карбоновых кислот и их производные. Физико-химические, эксплуатационные и технологические свойства полиимидов и их форполимеров существенно зависят от строения исходных компонентов, образующих основную цепь

полимера. Из научно-технических литературных источников [14, 15] известно, что при использовании исходных компонентов, образующих жесткоцепной полиимид без карбовых или гибкоцепных фрагментов, значительно усложняется переработка ввиду не-растворимости и высоких температур плавления олигомеров.

Выбранные исходные компоненты и подобранные условия получения клеевой массы позволили достичь показателя содержания сухого вещества в имидообразующей смеси компонентов не менее 98 %. Высокая концентрация содержания сухого вещества в имидообразующей смеси компонентов клея ВК-103 позволила уменьшить содержание летучих веществ, выделяемых в процессе отверждения, и повысить технологичность при его использовании и переработке.

Для выбора оптимальных условий получения клеевой пленки (с требуемой поверхностной плотностью) исследованы реологические свойства полиимидного клея. Зависимость кажущейся вязкости клея ВК-103 от температуры и в процессе изотермической выдержки при температуре 80 °С представлены на рис. 1.

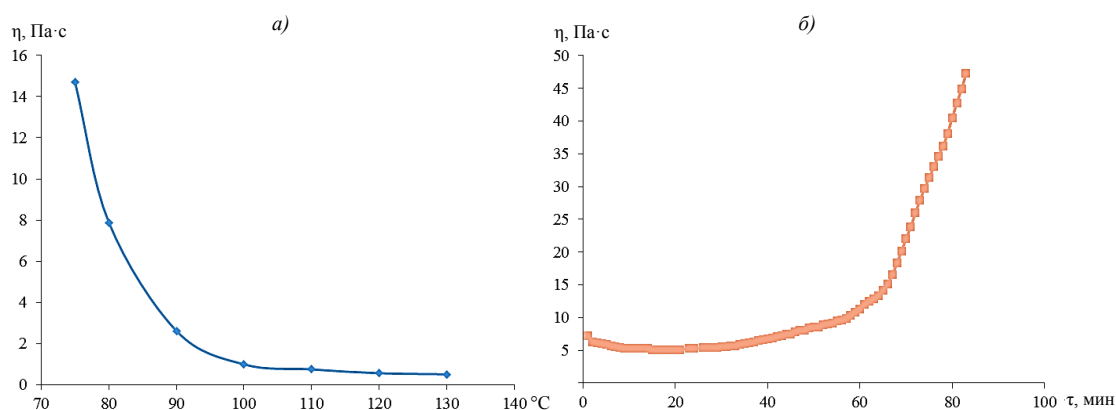


Рис. 1. Зависимости кажущейся вязкости (η) клея ВК-103 от температуры (а) и продолжительности (τ) выдержки при температуре 80 °С (б)

Показано, что наиболее оптимальные показатели вязкости клея ВК-103 для получения клеевой пленки и нанесения на стекловуаль наблюдаются в интервале температур 75–85 °С.

Пленочный клей ВК-103 получают с использованием пропиточной установки путем совмещения армирующего наполнителя с предварительно раскатанной клеевой пленкой. Расплавный метод пропитки позволил использовать в качестве армирующего наполнителя нетканую стекловуаль. Низкая поверхностная плотность нетканой стекловуали (30 г/м²) позволяет достичь высокого содержания полимерной основы в пленочном клее, поверхностная плотность пленки при этом составляет 300±50 г/м².

Использование нетканой стекловуали в качестве армирующего наполнителя позволило обеспечить клеевую прослойку необходимой формы и толщины, которая сохраняется при склеивании, обеспечивая тем самым повышение прочности клеевых соединений при сдвиге на 15–25 % (табл. 1).

Таблица 1

Прочность при сдвиге клеевых соединений на основе полиимидного клея ВК-103 и стали 30ХГСА

Температура испытания, °С	Прочность при сдвиге, МПа, для клея ВК-103	
	без армирования	с армированием
20	17,1–18,3	20,5–24,5
250	15,3–16,4	18,0–22,5
320	12,9–13,7	14,5–16,0

Для оценки термо- и теплостойкости разработанного полиимидного клея получены отвержденные образцы полимерной матрицы. Отверждение полиимидного клея ВК-103 является трехстадийным процессом (рис. 2) [16].

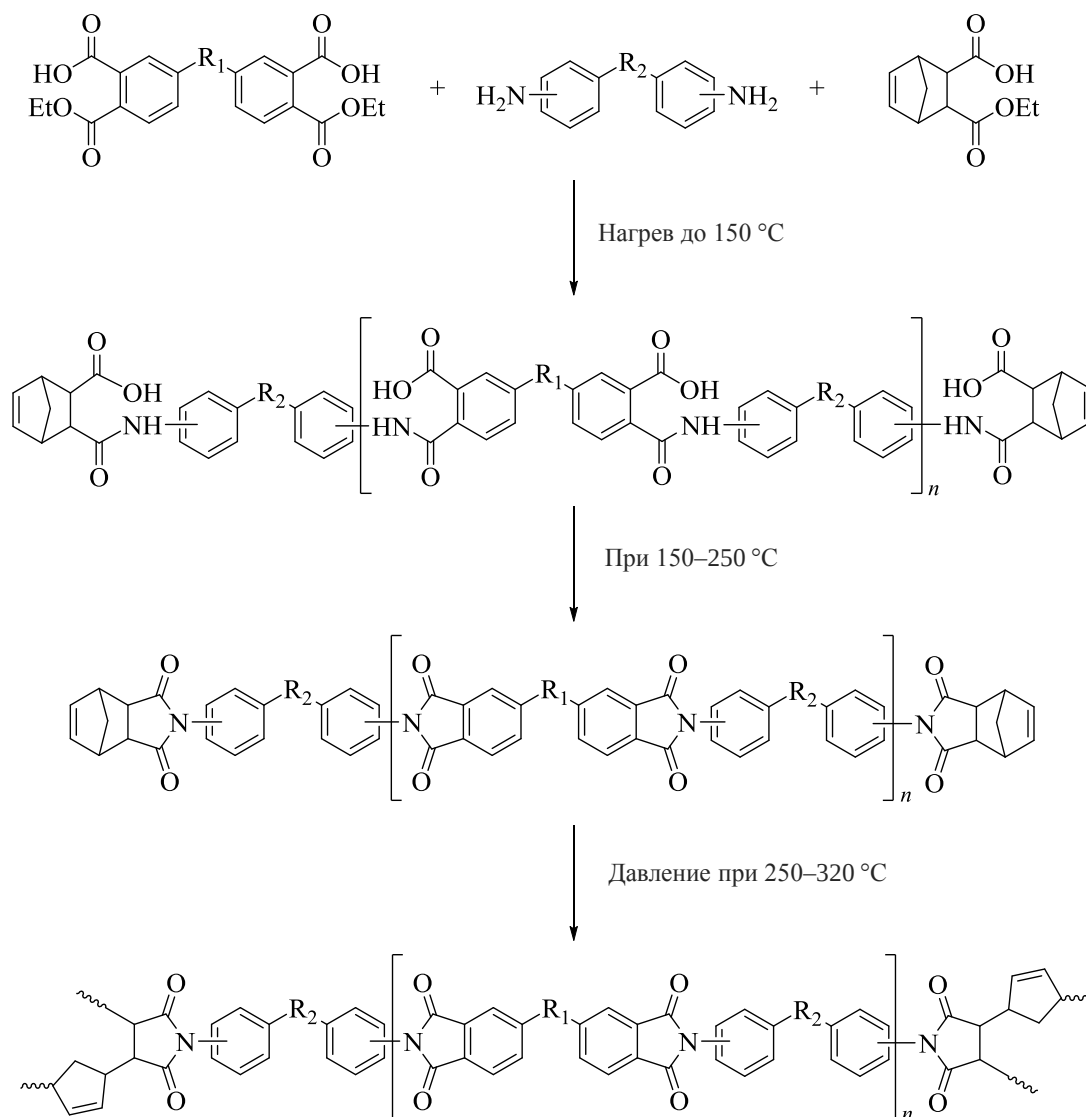


Рис. 2. Схема реакций, протекающих при отверждении клея марки ВК-103 (Et – этильная группа)

Первую и вторую стадии отверждения осуществляли при термообработке в вакуум-сушильном шкафу по ступенчатому режиму при температурах до 250 °С. На этих стадиях происходит образование линейных олигоимидов с выделением низкомолекулярных веществ по реакции поликонденсации.

Для проведения третьей стадии вспененный олигоимид, полученный на первых двух стадиях, измельчали в порошок и отверждали в закрытой пресс-форме с конечной температурой формования 320 °С при давлении до 1 МПа. На этой стадии происходит образование сетчатого полиимиды по ненасыщенным концевым группам по реакции полимеризации.

На рис. 3 представлены результаты термического анализа для отвержденного полиимидного клея ВК-103.

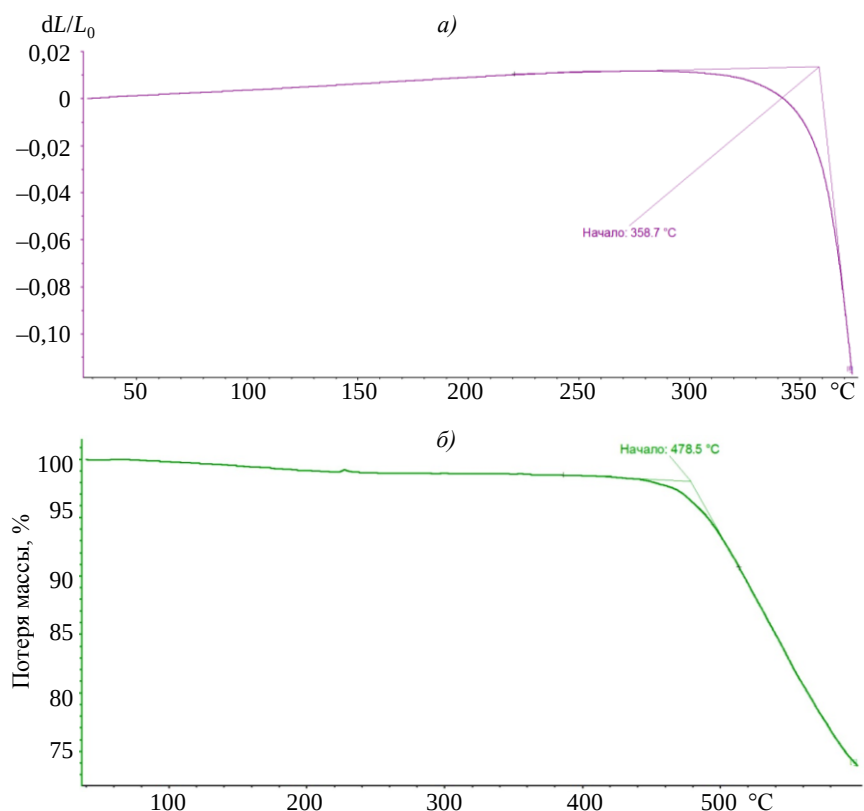


Рис. 3. Температуры стеклования (а) и начала интенсивной термоокислительной деструкции (б) отвержденного клея ВК-103

Установлено, что температура стеклования отвержденного клея составляет 359 °С, а температура начала интенсивной термоокислительной деструкции 479 °С. Данный уровень свойств позволяет обеспечить работоспособность клея при температурах >280 °С.

В табл. 2 представлены механические свойства клея ВК-103 при склеивании стали 30ХГСА, титанового сплава ВТ6, углепластика ВКУ-61 и стеклопластика ВПС-72.

Таблица 2

Механические свойства (средние значения) клея ВК-103

Свойства	Склеиваемые материалы	Значения свойств при температуре испытания, °С					
		–60	20	250	280	320	345
Прочность при сдвиге, МПа	Сталь 30ХГСА	24,0	23,0	20,8	21,2	15,1	16,8
	Титановый сплав ВТ6	13,6	12,3	12,3	12,7	13,1	13,6
	Углепластик ВКУ-61	–	10,4	–	–	12,0	–
	Стеклопластик ВПС-72	–	12,1	–	–	10,0	–
Прочность при равномерном отрыве, МПа	Титановый сплав ВТ6	–	9,8	–	–	–	–

Разработанный теплостойкий полиимидный пленочный клей ВК-103 обеспечивает высокие прочностные характеристики отвержденного клеевого соединения, а также их сохранение в широком интервале температур. Установлено, что разрушение клеевых соединений при склеивании различных материалов имеет когезионный характер.

При склеивании стали 30ХГСА прочность при сдвиге при 20 °С составляет 23,0 МПа, при 280 °С: 21,2 МПа и при 345 °С: 16,8 МПа. При склеивании титанового сплава ВТ6 отмечается сохранение прочностных характеристик в диапазоне от 12,3 до 13,6 МПа в интервале температур от –60 до +345 °С. Повышение значения прочности клеевого соединения при температуре 345 °С, по сравнению со значением при температуре 320 °С, при склеивании стали 30ХГСА или титанового сплава ВТ6 может быть связано с релаксацией внутренних напряжений в полимерной матрице. При склеивании образцов ПКМ получены следующие значения прочности при сдвиге: 10,4 МПа – для углепластика ВКУ-61 при 20 °С и 12,0 МПа – при 320 °С; 12,1 МПа – для стеклопластика ВПС-72 при 20 °С и 10,0 МПа – при 320 °С.

Согласно результатам проведенных испытаний, полиимидный клей ВК-103 рекомендуется для склеивания стали, титановых сплавов, многослойных конструкций из углепластика ВКУ-61 и стеклопластика ВПС-72.

Результаты теплового старения показали, что клей ВК-103 работоспособен в диапазоне температур от –60 до +320 °С, при температуре 280 °С в течение 200 ч, при температуре 320 °С в течение 20 ч.

Клеевые соединения на основе клея ВК-103 стойки к воздействию влаги, тропического климата, солевого тумана, химических сред, воды и др. Прочностные характеристики после воздействия составляют не менее 68 % от исходных значений. В табл. 3 представлены результаты испытаний клея ВК-103.

Таблица 3

Свойства клея ВК-103 после воздействия эксплуатационных факторов (средние значения)

Эксплуатационный фактор	Прочность при сдвиге клеевых соединений при склеивании стали 30ХГСА, МПа, при температуре, °С	
	20	320
Термовлажностное старение в течение 90 сут	16,6	17,5
Экспозиция в камере тропического климата в течение 90 сут	21,9	18,4
Экспозиция в камере солевого тумана в течение 30 сут	15,6	14,9
Воздействие масла ИПМ-10 в течение 15 сут	21,8	18,8
Воздействие топлива ТС-1 в течение 15 сут	22,3	19,5
Воздействие воды при температуре 20±2 °С в течение 30 сут	17,8	15,8

Исследования коррозионной агрессивности клея показали, что клей ВК-103 может быть использован для склеивания конструкционных, нержавеющей сталей, титановых сплавов и алюминиевых сплавов с анодно-окисными покрытиями с учетом допустимых нагревов в соответствии с отраслевой документацией.

Разработанный в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ полиимидный клей марки ВК-103 по свойствам не уступает зарубежным аналогам, обеспечивая высокие тепло- и термостойкость, а также уровень сохранения прочностных характеристик. При этом клей представляет собой армированную пленку, что значительно улучшает его технологические и эксплуатационные свойства.

В табл. 4 представлены свойства клея ВК-103 в сравнении с термореактивными клеями зарубежных производителей.

Таблица 4

Свойства клея ВК-103 в сравнении с полиимидными термореактивными клеями

Свойства	Значения свойств для клея			
	ВК-103	RM-1005 (Renegade Materials Corporation)	FM-35 (Cytec Solvay Group)	LARC-160 (NASA)
Температура стеклования, °С	359	327	–	–
Прочность при сдвиге (сталь), МПа	23,0 (при 20 °С); 15,1 (при 320 °С)	–	19,8 (при 25 °С); 14,3 (при 316 °С)	16,2 (при 25 °С); 13,8 (при 316 °С)
Прочность при сдвиге (титан), МПа	12,3 (при 20 °С); 13,1 (при 320 °С); 13,6 (при 345 °С)	17,9 (при 24 °С)	21,7 (при 25 °С); 13,8 (при 288 °С)	16,3 (при 25 °С); 14,1 (при 316 °С)
Прочность при сдвиге (ПКМ), МПа	10,4 (при 20 °С); 12,0 (при 320 °С)	17,2 (при 24 °С); 11,2 (при 316 °С); 6,4 (при 345 °С)	15,7 (при 25 °С); 14,0 (при 316 °С)	16,3 (при 25 °С); 13,8 (при 316 °С)

Заключения

В результате проведенных исследований разработан и паспортизован пленочный полиимидный клей ВК-103 с рабочей температурой до 320 °С.

Клеевые соединения на основе полиимидного пленочного клея марки ВК-103 обладают высокими прочностными характеристиками. Данный клей рекомендуется для склеивания стали, титановых сплавов, многослойных конструкций из углепластика ВКУ-61 и стеклопластика ВПС-72.

Полиимидный клей ВК-103 совместно с термостойкими ПКМ может найти широкое применение в авиационной и космической технике, подвергающейся длительному воздействию высоких температур.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [17].

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.А. Жаринову, принимавшему участие в разработке полиимидного клея марки ВК-103.

Список источников

1. Русанов А.Л. Лестничные полигетероарилены – успехи и проблемы // Успехи химии. 1979. Т. XLVIII. Вып. 1. С. 115–147.
2. Hergenrother P.M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview // High Performance Polymers. 2003. Vol. 15. No. 1. P. 3–45.
3. Ebnesajjad S. Handbook of adhesives and surface preparation: technology, applications and manufacturing. William Andrew, 2010. 450 p.
4. Курносоев А.О., Раскутин А.Е., Мухаметов Р.Р., Мельников Д.А. Полимерные композиционные материалы на основе термореактивных полиимидных связующих для авиакосмической техники. Обзор // Вопросы материаловедения. 2016. № 4. С. 50–62.
5. Гуняева А.Г., Курносоев А.О., Гуляев И.Н. Высокотемпературные полимерные композиционные материалы, разработанные во ФГУП «ВИАМ», для авиационно-космической техники: прошлое, настоящее, будущее (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 1 (95). Ст. 05. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 10.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
6. Каблов Е.Н. Материалы для авиакосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 5. С. 7–27.

7. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // *Полимерные материалы и технологии*. 2016. Т. 2. № 2. С. 37–42.
9. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ*. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
10. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Хасков М.А. Высокотемпературные углепластики на основе термореактивного полиимидного связующего // *Вопросы материаловедения*. 2020. № 3 (103). С. 89–102.
11. Колпачков Е.Д., Курносов А.О., Папина С.Н., Петрова А.П. Особенности формования стеклопластиков на основе PMR-полиимидов // *Труды ВИАМ*. 2022. № 7 (113). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.11.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.
12. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
13. Subrahmanian K.P. High-Temperature Polymers and Adhesives // *Structural Adhesives: Chemistry and Technology* / ed. by S.R. Hartshorn. Boston: Springer, 1986. P. 309–345.
14. Rabilloud G. Heat-Resistant Adhesives // *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. William Andrew Publishing, 2011. P. 185–220.
15. Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания: пер. с англ. СПб.: Профессия, 2016. 384 с.
16. Scola D.A., Vontell J.H. High temperature polyimides, chemistry and properties // *Polymer Composites*. 1988. Vol. 9. No. 6. P. 443–452.
17. 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.

References

1. Rusanov A.L. Ladder polyheteroarylenes – progress and problems. *Uspekhi khimii*, 1979, vol. XLVIII, is. 1, pp. 115–147.
2. Hergenrother P.M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview. *High Performance Polymers*, 2003, vol. 15, no. 1, pp. 3–45.
3. Ebnesajjad S. *Handbook of adhesives and surface preparation: technology, applications and manufacturing*. William Andrew, 2010, 450 p.
4. Kurnosov A.O., Raskutin A.E., Mukhametov R.R., Melnikov D.A. Polymer composite materials based on thermosetting polyimide binders for aerospace engineering. Review. *Voprosy materialovedeniya*, 2016, no. 4, pp. 50–62.
5. Gunyaeva A.G., Kurnosov A.O., Gulyaev I.N. High-temperature polymer composite materials developed FSUE «VIAM» for aerospace engineering: past, present and future (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 1 (95), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 10, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-43-53.
6. Kablov E.N. Materials for aerospace engineering. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2007, no. 5, pp. 7–27.
7. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Kablov E.N., Chursova L.V., Babin A.N., Mukhametov R.R., Panina N.N. Developments of FSUE "VIAM" in the field of melt binders for polymer composite materials. *Polimernye materialy i tehnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 37–42.

9. Kablov E.N., Valueva M.I., Zelenina I.V., Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 31, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
10. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Khaskov M.A. High-temperature carbon plastics based on thermosetting polyimide binder. *Voprosy materialovedeniya*, 2020, no. 3 (103), pp. 89–102.
11. Kolpachkov E.D., Kurnosov A.O., Papina S.N., Petrova A.P. Specificity of the formation of fiber-glass based on PMR-polyimides. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: November 14, 2022) DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-37-49.
12. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
13. Subrahmanian K.P. High-Temperature Polymers and Adhesives. *Structural Adhesives: Chemistry and Technology*. Ed. S.R. Hartshorn. Boston: Springer, 1986, pp. 309–345.
14. Rabilloud G. Heat-Resistant Adhesives. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*. William Andrew Publishing, 2011, pp. 185–220.
15. Potsius A. *Adhesives, adhesion, bonding technology*. Trans. from Engl. St. Petersburg: Profession, 2016, 384 p.
16. Scola D.A., Vontell J.H. High temperature polyimides, chemistry and properties. *Polymer Composites*, 1988, vol. 9, no. 6, pp. 443–452.
17. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

Ахмадиева Ксения Расимовна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Петрова Алефтина Петровна, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шошева Анфиса Львовна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Боков Виталий Викторович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ksenia R. Akhmadieva, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleftina P. Petrova, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anfisa L. Shosheva, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vitaliy V. Bokov, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; получена после доработки 13.03.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.03.2023.

The article was submitted 06.02.2023; received in revised form 13.03.2023; approved and accepted for publication after reviewing 13.03.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37

**ЭЛАСТОМЕРНО-ТКАНЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ СПЕЦИАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ (обзор)***А.М. Чайкун¹, А.В. Сергеев¹, Е.С. Правада¹*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Статья посвящена анализу эластомерно-тканевых материалов, широко применяемых при разработке и эксплуатации изделий специальной техники, в том числе в авиационной и космической отрасли. Даны основные характеристики эластомерно-тканевых материалов, описаны применяемые конструкции резинотканевых материалов. Представлены основные технологические процессы производства эластомерно-тканевых материалов и подходы, применяемые при прогнозировании их работоспособности.

Ключевые слова: каучуки, резины, эластомерно-тканевый материал

Для цитирования: Чайкун А.М., Сергеев А.В., Правада Е.С. Эластомерно-тканевые материалы для изделий специальной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.

Scientific article

**ELASTOMERIC-FABRIC MATERIALS
FOR PRODUCTS OF SPECIAL EQUIPMENT (review)***A.M. Chaykun¹, A.V. Sergeyev¹, E.S. Pravada¹*

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Article is devoted to the analysis of the elastomeric and fabric materials which are widely applied at development and operation of products of special equipment, including in the aviation and space industry. The main technical properties of elastomeric and textile materials are given, applied designs of rubber-and-canvas materials are described. The main technological processes of production of elastomeric and fabric materials are described. The approaches applied at forecasting of their operability.

Keywords: rubbers, elastomere, elastomeric-fabric material

For citation: Chaykun A.M., Sergeyev A.V., Pravada E.S. Elastomeric-fabric materials for products of special equipment (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-25-37.

Введение

Интенсификация эксплуатации изделий, произведенных в авиационной промышленности, диктует необходимость применения материалов с повышенными техническими характеристиками. В связи со сложными условиями работы всех деталей и узлов современного авиационного оборудования необходимо определить дополнительные требования к комплектующим материалам. Указанные соображения в полной мере

относятся к эластомерно-тканевым материалам (ЭТМ), которые эксплуатируются в постоянном контакте с жидкими агрессивными рабочими средами, такими как топлива и масла, в условиях постоянного перепада давлений и длительно работают при воздействии воздушной среды с повышенным содержанием озона [1–5].

Эластомерно-тканевые материалы представляют собой композиционные материалы, в которых матрица изготавливается из эластомера, а армирующим материалом являются волокна или ткани различной структуры и химического строения. Армирующий материал применяется в виде корда, ткани, нетканого полотна, рубленых нитей, отдельных волокон различной длины, ориентированных вдоль или поперек направления каландрования и равномерно распределенных в эластомерной матрице. Поэтому полимерные композиционные материалы (ПКМ) данного типа обладают комплексными свойствами эластичного материала покрытия (связующего) и силовой армирующей основы (наполнителя). Особенность ЭТМ – малая толщина, которая на несколько порядков меньше остальных линейных размеров, что обеспечивает высокую гибкость ПКМ. Такие материалы обычно анизотропные. В реальных конструкциях модуль упругости при растяжении значительно больше модуля сдвига эластомера, поэтому экстремальные значения податливости материала отличаются в десятки раз [6–16].

Типичным представителем ЭТМ является равнопрочная по основе и утку ткань с двухсторонним резиновым покрытием – так называемая прорезиненная ткань. Впервые прорезиненную ткань получил Чарльз Макинтош в XIX в. в Англии. Он разработал технологический процесс нанесения раствора натурального каучука на текстильную ткань. В результате был получен водонепроницаемый прочный материал, из которого изготавливали плащи, получившие название плащи Макинтоша. Ввиду применения раствора каучука в невулканизованном виде плащи Макинтоша имели ряд существенных недостатков: в жаркую погоду материал растекался, а в холодное время имело место хрупкое растрескивание материала. После открытия Гудьиром и Гэнкоком процесса вулканизации и разработки его технических основ, вулканизованные технические ткани стали применять для изготовления надувных конструкций – лодок, понтонов, мягких емкостей, аэростатов и т. д. Со временем натуральный каучук вытеснили синтетические эластомерные композиции и ткани с термопластичным покрытием. Основная часть производимых в настоящее время ЭТМ имеют покрытие на основе пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) и других видов термопластичных эластомеров. Ряд ЭТМ имеет эластомерное покрытие на основе натурального или синтетических каучуков, а также латексно-смоляную пропитку.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.2. «Эластомерные и уплотнительные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Особенности конструкции эластомерно-тканевых материалов

По числу слоев текстильного материала ЭТМ разделяют на одно-, двух- и многослойные (обычно до шести слоев). Подавляющее большинство выпускаемых в настоящее время ЭТМ являются однослойными. Вместе с тем значительная часть производимых предприятиями прорезиненных тканей на основе натуральных, полиамидных и комбинированных нитей изготавливается в виде двух- и многослойных конструкций. Для расширения функциональных свойств армирующего материала в зависимости от назначения применяют ткани сложных переплетений (многослойные, многоосновные) с двумя или тремя типами волокон, что дает возможность использовать преимущество каждого типа. Применяют также комбинированные нити, армированные наполнители,

изготовленные из смесовой ткани. В ряде случаев для достижения технического результата используют нити разных типов по утку и основе.

Двух- и многослойные прорезиненные ткани по направлению нитей основы и дополнительных слоев разделяют на параллельно и диагонально дублированные нити. В трехслойных диагональных дублированных прорезиненных тканях, предназначенных для изготовления аэростатов, плотов и лодок, средний слой текстильной ткани имеет ориентацию нитей основы под углом 45 градусов к нитям основных слоев. Дублирование материалов из двух и более слоев применяется для защиты внутренних газонепроницаемых слоев резины от внешних воздействий среды и механических повреждений. Диагональное дублирование увеличивает прочность материала на раздир и выравнивает деформационные характеристики эластомерного и тканевого слоев, что обеспечивает сохранение формы наполненных воздухом конструкций. Параллельное дублирование, помимо защиты газонепроницаемого слоя, увеличивает сопротивление материала разрыву.

По расположению эластомерного покрытия в конструкции различают ЭТМ с односторонним и двухсторонним покрытием и материалы без наружного эластомерного слоя. Так, материалы, используемые в производстве надувных лодок, имеют один слой высокопрочного полиэфирного текстильного материала, покрытый с двух сторон несколькими эластомерными слоями: адгезионным подслоем, поверх которого располагаются газонепроницаемые слои, а сверху – стойкие к внешним воздействиям цветные слои из хлорсульфированного полиэтилена. Многослойные материалы для изготовления оболочек аэростатов и дирижаблей имеют дополнительные слои из полимерных барьерных пленок, обеспечивающих высокую газонепроницаемость ЭТМ при минимально возможной поверхностной плотности (массе 1 м^2).

Ткани с термопластичным покрытием в подавляющем большинстве случаев имеют один слой текстильного материала из полиэфирных или полиамидных волокон с двухсторонним или односторонним покрытием. Часто поверх слоя ПВХ наносится слой лака на основе акриловых полимеров.

Основные принципы конструирования эластомерно-тканевых материалов

Для каждой группы и подгруппы мягких оболочечных конструкций (МОК) создают ЭТМ с заданным комплексом свойств, который зависит от назначения и условий эксплуатации изделий. Наиболее характерными показателями ЭТМ являются конструкция, прочность при растяжении и сопротивление раздиру по основе и утку, поверхностная плотность, прочность связи между слоями, толщина и проницаемость по отношению к рабочей среде.

При расчете и конструировании ЭТМ следует учитывать недостатки современных материалов, такие как малая стойкость к воздействию климатических факторов; ползучесть и усталость вследствие внешних воздействий, связанных с условиями и особенностями эксплуатации МОК. Следует также учитывать нелинейность деформационных характеристик в двухосном напряженном состоянии [17–20].

Ассортимент используемых материалов по своим техническим характеристикам, массе и толщине весьма широк. Прочность материалов на разрыв колеблется от 8 до 3000 даН (деканьютон)/5 см, распределенная масса по поверхности – от 50 до 5000 г/м², номера используемых нитей от 50 до 2200 дтекс (масса нити в граммах на 10000 м, 1 дтекс = 0,0001 г/м).

Общие требования к ЭТМ: прочность на разрыв и раздир в заданных пределах в зависимости от условий эксплуатации; ограниченное удлинение, равномерное по ширине полотна при рабочих нагрузках; минимальные толщина и металлоемкость; технологичность для соединения в швах и стыках; качество и товарный вид.

Кроме того, в зависимости от назначения материалов к ним предъявляют дополнительные требования:

- непроницаемость в рабочей среде и звукоизоляционные свойства [21];
- стойкость к действию агрессивных рабочих сред – газов (диоксид углерода, водород, гелий, пороховые газы), жидкостей и их смесей;
- сопротивление локальным нагрузкам (проколы) и истиранию;
- максимальная устойчивость к многократному изгибу;
- работоспособность в заданном интервале температур;
- способность к соединению с другими материалами без снижения прочности основного материала;
- биологическая инертность и огнестойкость [22–27].

Например, для *пневматических строительных конструкций* в качестве силовой основы рекомендуют однослойную ткань из волокна полотняного переплетения («рогожку») из нитей низких номеров и малой крутки. Следует применять двухстороннее эластомерное покрытие с распределением 60–65 % полимера на лицевой стороне и 35–40 % – на внутренней. Адгезия эластомера к ткани – не менее 2 даН/см.

Для *надувных лодок* в зависимости от вместимости рекомендуют материалы из одного слоя синтетической (полиэфирной или полиамидной) текстильной ткани полотняного переплетения из нитей 940–1100 дтекс с числом нитей 120 на 100 мм в каждом направлении. Снаружи и внутри на ткань наносят слои газонепроницаемого покрытия на основе пластифицированного ПВХ с пластификатором, имеющим пониженную летучесть или по два слоя резины на основе хлоропренового каучука и хлорсульфированного полиэтилена.

Для *шлюпок, спортивных и морских лодок* рекомендуется использовать более тяжелые ткани из волокна 1940 дтекс с 90–100 нитями на 100 мм в каждом направлении. Они должны обладать более высоким сопротивлением раздиру, поэтому целесообразно использовать ткани с переплетением «рогожка 2×2».

Требования к материалам *надувных спасательных средств*, используемых на море, определяются Международными нормами и правилами. Для *тентовых тканей* плотов и индивидуальных спасательных средств рекомендуется использовать однослойный текстильный материал из полиамидного или полиэфирного волокна с поверхностной плотностью не более 40–70 г/м² и прочностью на разрыв по основе и утку не менее 50–90 даН/5 см, прочностью при растяжении не менее 5 даН, с двухсторонним полиуретановым покрытием с раскладкой по сторонам в соотношении 70:30 %.

Применение эластомерно-тканевых материалов в авиации и при производстве резинотехнических изделий

Основными видами эластомерно-тканевых изделий, в которых в больших объемах используются ЭТМ, являются конвейерные ленты, приводные ремни, рукавные и мягкие оболочечные изделия, защитная одежда.

Эластомерно-тканевые материалы широко используются в авиации – из них изготавливают уплотнительные детали и изделия авиационной техники для топливных, масляных и воздушных систем. Широкое применение нашли МОК в надувных спасательных средствах различного назначения, таких как баллонеты, авиационные надувные спасательные плоты, аварийные надувные спасательные трапы, пневматические посадочные устройства.

Особым видом ЭТМ для авиации являются мягкие топливные баки, которые применяют для транспортирования в полостях крыльев расходуемого горючего в самолетах и вертолетах дальнего радиуса действия. Они состоят из силового слоя, представляющего собой прорезиненную полиамидную ткань, и топливостойкого слоя, изготавливаемого из

маслобензостойкой резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Их изготавливают из тонколистовых заготовок каландрованных резин и прорезиненных тканей на наборных алюминиевых формах, а вулканизируют в автоклавах или котлах.

Эксплуатационные характеристики эластомерно-тканевых материалов

На соответствие технических характеристик ПКМ тем или иным требованиям в большей или меньшей степени влияют свойства каждого компонента. Прочность и герметичность материала, а также его структурные и технологические свойства зависят от физико-механических и технологических показателей тканей, нитей, волокон, эластомерных покрытий и адгезионных подслоев. Функциональные свойства ЭТМ зависят также от условий эксплуатации. Степень влияния составных частей на свойства ЭТМ можно оценить по табл. 1.

Таблица 1

Влияние компонентов полимерного композиционного материала (ПКМ) на свойства эластомерно-тканевого материала

Свойства ткани с эластомерным покрытием	Влияние компонента ПКМ		
	Ткань	Эластомер	Адгезионный подслои
Прочность при растяжении	+	—	—
Сопротивление раздиру	+	+	+
Удлинение при разрыве	+	+	—
Герметичность		+	+
Поверхностная плотность (минимальная масса)	+	+	+
Термостойкость	+	+	—
Морозостойкость		+	—
Стойкость к многократному изгибу	+	+	—
Прочность связи (адгезия)	+	+	+
Стойкость к атмосферному старению	+	+	—
Жесткость	+	+	—
Примечание. «+» – влияет, «–» – не влияет.			

Прочность при растяжении ЭТМ зависит от прочности тканевого слоя. Эластомерное покрытие может увеличивать прочность материала благодаря повышению связанности нитей, соответственно, увеличивается количество одновременно разрываемых нитей. Необходимую прочность материала выбирают по результатам расчета конструкции и коэффициента запаса прочности с учетом критерия прочности полимерных материалов [28–31].

Раздир зависит от любого фактора, приводящего к изменению числа одновременно разрываемых нитей, – прочности нитей, типа их переплетения, эластичности покрытия, глубины проникновения эластомера в ткань, прочности связи эластомера с тканевой основой. Для многих видов МОК сопротивление раздиру является критическим показателем для надежного функционирования, поэтому она должна быть максимально высокой.

Удлинение при разрыве определяет изменение геометрических размеров конструкции в результате совместного воздействия внешних сил и деформации конструкции под нагрузкой. С одной стороны, это значение должно быть минимальным, особенно в конструкциях, работоспособность которых зависит от точности геометрических размеров (например, в радиотехнических антеннах). С другой стороны, низко модульные материалы с высоким удлинением более стойки к динамическим нагрузкам и имеют лучшую технологичность при сборке сложных оболочек двойной кривизны с малым радиусом.

Герметичность материала определяется свойствами эластомера: газонепроницаемостью, свойствами наполнителей, вулканизирующими системами и толщиной покрытия. Текстильную ткань при этом можно рассматривать как пористый (проницаемый)

наполнитель эластомера: чем плотнее ткань (больше число нитей на единицу площади), тем она более плоская и менее пористая, а значит, тем больше герметичность материала. Герметичность также зависит от прочности связи, так как снижается количество дефектов материала, через которые возможна не только диффузионная, но и фазовая проницаемость. Улучшения герметичности материала можно добиться путем дублирования слоев, введения эластомеров с высокой газонепроницаемостью (бутилкаучука, полиуретана), добавления слоистых наполнителей (слюды) или при использовании барьерных пленок.

Поверхностная плотность существенно связана с прочностными показателями и газонепроницаемостью ЭТМ. Минимальная поверхностная плотность при достаточной герметичности зависит от характера рельефа ткани (толщины эластомерного слоя) и плотности резины. Чем тоньше ткань, тем меньше ее рельефность и тем более тонкий слой эластомера требуется для обеспечения необходимых эксплуатационных характеристик, а значит, тем совершеннее материал.

Температурный интервал работоспособности ЭТМ (тепло- и морозостойкость) в равной степени зависит от температурных характеристик эластомерного покрытия и ткани, однако у эластомера более низкая теплопроводность, что дополнительно обеспечивает защитные свойства. Следует учитывать, что у волокон и тканей значительно ниже температура максимальной скорости кристаллизации, ответственная за морозостойкость.

Стойкость к многократному изгибу ЭТМ зависит от эластичности покрытия, которое защищает даже нестойкие к изгибу ткани за счет исключения образования острых складок. Эластомерно-тканевые материалы из арамидных и стеклянных волокон более устойчивы к воздействию деформации изгиба, чем ткани без эластомерного покрытия. Нанесение резинового слоя на стеклоткань увеличивает ее сопротивление изгибу приблизительно на порядок.

Прочность связи (адгезия) зависит от природы армирующих тканей. При переходе от хлопчатобумажной ткани к синтетическим материалам – особенно на основе полиэфирных и арамидных волокон – необходимо введение в прорезиненные ткани промоторов адгезии. При активации резины промоторами адгезии для повышения прочности связи «резина–ткань» учитывается тип эластомера, тип и содержание наполнителей, природа волокна, наличие поверхностной модификации и адгезионной обработки ткани. Прочность связи также зависит от режима вулканизации ЭТМ. Следует обеспечить необходимое удельное давление на пресс-форму, а температуру и продолжительность вулканизации выбирать с таким расчетом, чтобы исключить перевулканизацию многослойного изделия.

Стойкость к атмосферному старению ЭТМ определяется свойствами эластомерной составляющей, при этом потеря прочности ткани при старении зависит от атмосферно- и озоностойкости.

Жесткость ЭТМ зависит от типа ткани – структуры переплетения, массы, особенностей пропитки, эластических свойств резины.

Компоненты, используемые для эластомерно-тканевых материалов

Ткани. Свойства армирующего текстильного материала в конечном счете определяют работоспособность ЭТМ [32].

На начальном этапе развития ЭТМ использовали ткани из натуральных волокон: хлопка, льна, шелка. Хлопчатобумажные ткани применяются в производстве ЭТМ и до настоящего времени. Их главными недостатками являются недостаточно высокая прочность, низкая стойкость к воздействию микроорганизмов и пониженная атмосферостойкость. К преимуществам хлопчатобумажных тканей относится развитая и ворсистая поверхность, что увеличивает площадь их контакта с резиной, обеспечивая высокую прочность связи с эластомерной матрицей.

В середине XX в. массовое производство сначала искусственных, а затем и синтетических тканей позволило решить многие проблемы с прочностью и надежностью

конструкций из ЭТМ. Хорошо зарекомендовали себя в производстве ЭТМ стеклянные, поливинилхлоридные, поливинилспиртовые и полиолефиновые ткани, а также успешно прошли испытания ЭТМ, армированных тканями на основе кварцевых, угольных, акрилонитрильных, оксидиазольных волокон.

В середине 1960-х гг. фирма «Дюпон» (США) начала серийное производство высокопрочного волокна из ароматических полиамидов (арамидов) под названием Кевлар. В настоящее время волокна этого типа выпускаются в значительных объемах в США, Германии, России, Японии и других странах.

До настоящего времени в отечественной промышленности резинотехнических изделий при производстве ЭТМ структура тканевой составляющей существенно отличается от среднемирового уровня по типу применяемого волокна, так как велика доля хлопчатобумажных (>30 %) и полиамидных (>60 %) волокон. Наоборот, полиэфирные ткани используются в недостаточном количестве, несмотря на их высокие деформационные характеристики и атмосферостойкость. Это связано с низкой адгезией полиэфирных волокон к эластомерам и необходимостью использования при нанесении покрытия пропиточных или промазочных составов с применением токсичных компонентов.

Тип переплетения в текстильных материалах также отличается разнообразием. Чаще всего используют ткани полотняного переплетения с равной прочностью по основе и утку. Для создания материалов с низкой газопроницаемостью применяют нити с узкой круткой. Для повышения прочности тканей на раздир используют переплетение «рогожка» или сетчатое плетение, а также часто применяют саржевое и трикотажное переплетение.

Особый интерес представляет новый вид технических тканей, используемых в производстве оболочек, – материал типа DWF (Double Wall Fabrics). Такие ткани применяются преимущественно для производства днищ надувных моторных лодок и аварийных пневматических подъемников для самолетов.

Эластомеры (резины). Для изготовления тканей с эластомерным покрытием применяют резины на основе натурального или синтетических каучуков: бутадиеновых, изопреновых, бутадиен-стирольных, этиленпропиленовых, акрилатных, бутадиенитрильных, хлоропреновых, эпихлоргидриновых, бутилкаучука, хлорсульфированного полиэтилена, силиконовых каучуков. Выбор типа резины определяется необходимым комплексом свойств с учетом каждого конкретного применения ЭТМ.

В настоящее время наиболее распространенным эластомером для производства ЭТМ является пластифицированный ПВХ, который может плавиться при нагревании и свариваться, что позволяет снизить стоимость изделия за счет уменьшения времени сборки пакета и общих трудозатрат.

Основными недостатками ЭТМ с покрытием из ПВХ являются высокая газопроницаемость и низкая морозостойкость (до -30°C). Это удается устранить путем применения невыпотевающих пластификаторов на основе модифицированных полиолефинов.

Другим эластомером, широко применяемым для производства ЭТМ, стал термопластичный полиуретан, который обеспечивает высокую морозостойкость (до -50°C), низкую жесткость, высокую газонепроницаемость, прочность и стойкость к истиранию. Относительно низкая гидролитическая стабильность регулируется типом полиэфира (простого или сложного) в структуре полиуретана. Хорошими эксплуатационными характеристиками обладают материалы с эластомерным покрытием из термопластичных полиолефинов.

Для обеспечения повышенной стойкости к воздействию солнечного излучения, озона, воздуха и атмосферных факторов, а значит, и длительной работоспособности применяют эластомеры на основе фторсодержащих полимеров: политетрафторэтилена и поливинилиденфторида. Эти материалы имеют самые высокие показатели по длительной стойкости к воздействию окружающей среды. В настоящее время фторэластомеры из-за их высокой стоимости и технологических проблем при переработке в изделия ограниченно применяются для изготовления ЭТМ.

Адгезионный подслои. Повышение прочности связи между элементами конструкции материала с эластомерным покрытием достигается двумя способами: обработкой тканей различными составами (пропиточными, клеевыми) и введением в эластомер специальных модифицирующих добавок. В некоторых случаях эффект достигается применением обоих способов.

Для хлопчатобумажных тканей, в которых высокая прочность связи достигается путем механического соприкосновения ворсистой ткани с эластомером, обычно достаточно последовательного нанесения на клеепромазочной машине слоев клея различной концентрации и вязкости. Для повышения прочности связи материалов из синтетических нитей с резиной используют пропитку составами на основе резорцинформальдегидных латексов. В этих пропиточных составах активные добавки реакционноспособны как к эластомеру, так и к ткани. Латексная пропитка, как правило, увеличивает жесткость материала.

Полиэфирную ткань пропитывают в два этапа. На первом этапе ее погружают в клей из блокированного изоцианата с добавлением эпоксидной смолы. Блокированный изоцианат затем активируют при повышенных температурах. На втором этапе обработанную ткань вторично погружают в резорцинформальдегидный пропиточный состав. Арамид, который близок по свойствам к полиамиду, не образует достаточную адгезию со стандартным пропиточным составом, поэтому пропитку таких тканей обычно проводят в эпоксидной смоле по реакции эпихлоргидрина с глицерином, а затем проводят второй этап пропитки в стандартной смеси.

В случае стеклоткани хорошая адгезия обеспечивается предварительной обработкой волокон повышающими адгезию веществами (например, производными силана) с последующей пропиткой резорцинформальдегидной смолой.

Адгезионную пропитку обычно проводят на специальных пропиточных линиях. На линии чаще всего совмещают процессы пропитки, сушки и термомеханической обработки. При этом улучшаются деформационные характеристики материала с точки зрения равномерности вытяжки и снижения удлинений при рабочих натяжениях. Термообработку проводят в две стадии: на первой осуществляется сушка и термовытяжка, на второй – термофиксация. Температуру в зоне термообработки регулируют в пределах 170–220 °С в зависимости от типа и строения волокнообразующего полимера. Увеличение массы за счет пропиточного состава составляет 3,5–10 %.

Производство эластомерно-тканевых материалов

Нанесение как термопластичного, так и эластомерного покрытия (нанесение слоя полимера, удаление растворителя, дублирование) осуществляется на клеепромазочных (шпреди́нг) машинах. Особенно важен выбор конструкции узла нанесения покрытия. Применяются простые и сдвоенные шпреди́нг-установки, комбинация шпреди́нг-машины с установкой нанесения покрытия расплавляющим роликом и вертикальные шпреди́нг-машины.

Наиболее распространенным в резиновой промышленности является способ шпреди́нгования (клеепромазки) на шпреди́нг-машинах. Основными частями шпреди́нг-машины являются рабочий вал, нож и паровая плита. При этом клеепромазку тканей осуществляют путем нанесения раствора резины (клея) за несколько проходов (штрихов), как правило, специальным тонким ножом (ножевой раклей) над обрезиненным валом. После этого растворитель удаляется из нанесенного слоя при прохождении материала над нагреваемой паром плитой или на барабане (как при ламинировании). Этот способ позволяет получать ЭТМ малой толщины, но трудоемкость их изготовления в несколько раз выше, чем при каландровом методе прорезинивания.

Метод каландрования (фрикционная обкладка) отличается от шпреди́нгования тем, что на ткань наносится мягкая резиновая смесь во время прохождения между вальками каландра. Вальки, вращаясь с разной частотой, втирают резиновую смесь в переплетение ткани. После клеепромазки на шпреди́нг-машине или фрикционирования возможно нанесение тонкого резинового слоя на каландре методом обкладки. Каландроваться могут ткани с

поверхностной плотностью $>110 \text{ г/м}^2$. При этом резиновая смесь должна содержать $>20 \%$ каучука, а ее поверхностная плотность должна быть не менее $225\text{--}280 \text{ г/м}^2$. Для облегчения каландрования в резиновую смесь вводят минеральные наполнители.

Для вулканизации ЭТМ используют автоклавы, вулканизационные котлы, вулканизаторы тоннельного или барабанного типа, аппараты конвективного типа с активным гидродинамическим режимом, ускорители электронов, вулканизационные прессы и другие типы агрегатов, обогреваемых электроэнергией, паром, горячим воздухом, ИК-излучением или токами высокой частоты. В последнее время в практику формования ЭТМ внедряются подходы, используемые при формовании волокносодержащих ПКМ. Это особенно важно при формовании толстостенных изделий и многослойных ЭТМ [33–40].

Методы испытаний эластомерно-тканевых материалов

Лабораторные методы определения характеристик ЭТМ установлены национальными стандартами промышленно развитых стран и стандартами ИСО (ISO) [41]. Некоторые принятые в России стандарты, разработанные для тканей с эластомерным покрытием, отличаются от международных стандартов по методикам испытаний. Основные контролируемые показатели ЭТМ с указанием стандартов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные методы испытаний эластомерно-тканевых материалов

Показатель	Стандарты по методам испытаний	
	российским	международным
Разрывная нагрузка, Н/5 см	ГОСТ 16010–70, ГОСТ 17316–71	ISO 1421, DIN 53354
Относительное удлинение при разрыве, %	ГОСТ 16010–70, ГОСТ 17316–71	ISO 1421, DIN 53354
Прочность на раздир при надрезе, Н	ГОСТ 16010–70	ISO 4674, DIN 53363
Прочность связи покрытия с тканью, Н/5 см	ГОСТ 6768–75	ISO 2411, DIN 53357
Поверхностная плотность, г/м^2	ГОСТ 3811–72	–
Температурный интервал работоспособности, °С	ГОСТ 15162–82	ISO 6185, DIN 53361
Огнестойкость (класс)	ГОСТ 25076–81	ISO 3795, NFP 92-503, DIN 75200
Воздухопроницаемость (отсутствие пузырей)	Отраслевая методика М 38 Заг-405221-87	–
Газопроницаемость, л/м^2 , по H_2 и He за 24 ч	–	NFG 37114, DIN 6065
Сопротивление растрескиванию при изгибе, циклы	ГОСТ 28791–90	ISO 7654-84, DIN 53359A
Проницаемость по топливу (класс)	–	ISO 6179, L SEA T06
Светостойкость (класс)	ГОСТ 9780–78	ISO 105 B02
Стойкость к истиранию, циклы	–	ISO 5470, ASTM D-3884-92
Толщина, мм	–	ISO 2286-3
Озоностойкость (класс)	–	ISO 3011
Прочность на прорыв, г	ГОСТ 2787–90	ISO 3303-90
Жесткость, сН	ГОСТ 8977–74	
Набухание в воде, %	–	ASTM D-751A
Морозостойкость, °С	–	ASTM D-2136-84

Прогнозирование работоспособности резинотканевых материалов

Методики прогнозирования надежности и сохраняемости изделий из ЭТМ основаны на данных испытаний изделий с истекшим гарантийным сроком, а также образцов материалов, закладываемых на хранение и периодически испытываемых в процессе срока эксплуатации. После оценки реальной продолжительности срока эксплуатации ЭТМ определяют характер изменения ключевых показателей материала, прежде всего прочности, деформативности, растрескивания поверхностного слоя, герметичности и др. После этого

рассчитывают предельные параметры возникновения отказов в работе. Вероятность безотказной работы определяется из допущения, что в процессе хранения и эксплуатации ЭТМ показатели их качества монотонно изменяются по кривой, подчиняющейся законам Аррениуса и Велера.

Заключение

Описанные в данной статье закономерности разработки рецептуры, технологии изготовления, методов испытаний, а также основные технологические и эксплуатационные характеристики эластомерно-тканевых материалов и их составные части позволяют направленно применять ЭТМ в сложнагруженных изделиях специального назначения. Это позволит расширить области использования ЭТМ и увеличить ресурс работы изделий. Например, расширяются области применения модифицированных ЭТМ в спортивной индустрии [42].

Список источников

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: 2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. в 5 т. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь. 2010. № 4. С. 2–7.
4. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2012. С. 346–348.
5. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 3. С. 2–14.
6. Большой справочник резинщика / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: Техинформ, 2012. Ч. 2: Резины и резинотехнические изделия. 648 с.
7. Технология резины: Рецептуростроение и испытания: пер. с англ. / под ред. Дж.С. Дика. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
8. Федюкин Д.П., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.
9. Махлис Ф.А., Федюкин Д.П. Терминологический справочник по резине. М.: Химия, 1989. 400 с.
10. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 502 с.
11. Агаянц И.М. Пять столетий каучука и резины. М.: Модерн-А, 2002. 432 с.
12. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. 4-е изд. М.: Химия, 1978. 528 с.
13. Осошник И.А., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Производство резиновых технических изделий / под общ. ред. Ю.Ф. Шутилина. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. 972 с.
14. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Казань: Изд-во КГТУ, 2010. Т. 2. 488 с.
15. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича; пер. с англ. под ред. А.А. Берлина, Ю.Л. Морозова. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.
16. Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: РИАС, 2007. 383 с.
17. Гриневич Д.Н., Яковлев Н.О., Славин А.В. Критерии разрушения полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
18. Гольденблат И.И., Копнов В.А. Критерий прочности анизотропных материалов // Механика. 1965. № 6. С. 77–83.
19. Гольденблат И.И., Копнов В.А. Критерий прочности и пластичности конструкционных материалов. М.: Машиностроение, 1968. 192 с.
20. Маковенко С.Я. О взаимности компонент тензоров прочности некоторых теорий прочности анизотропных материалов // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2005. № 1. С. 65–70.

21. О звукоизоляционных свойствах звукопоглощающих материалов, используемых в многослойных ограждающих конструкциях // Научное обозрение. 2017. № 12. С. 68–72.
22. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
23. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд. СПб.: Научные основы и технологии, 2016. 820 с.
24. Барботько С.Л. Пожаробезопасность авиационных материалов авиационного назначения и конструктивных элементов на их основе: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. М.: ВИАМ, 2019. 47 с.
25. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-5-349-367.
26. Барботько С.Л., Вольный О.С., Вешкин Е.А., Гончаров В.А. Оценка огнестойкости материалов и конструктивных элементов для авиационной техники // Авиационная промышленность. 2018. № 2. С. 63–67.
27. Барботько С.Л., Вольный О.С., Кириенко О.А., Шуркова Е.Н. Оценка пожаробезопасности полимерных материалов авиационного назначения: анализ состояния, методы испытаний, перспективы развития, методические особенности / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 424 с.
28. Справочник по композиционным материалам: в 2 кн. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 2. 448 с.
29. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Коэффициент Пуассона и пуассонова сила // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4 (53). С. 79–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-79-86.
30. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Причины зависимости механических характеристик трещиностойкости материала от размеров образца // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-56-64.
31. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Ястребов А.С. Прогнозирование прочностных и деформационных характеристик материалов при испытаниях на растяжение и ползучесть // Материаловедение. 2019. № 1. С. 3–9.
32. Попов Л.Н., Керимов С.Г. Текстильные материалы технического назначения: справочник-каталог. Ярославль, 2006. 492 с.
33. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносов А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного значения из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 11 (83). Ст. 03. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
34. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Усачева М.Н., Пурвин К.Э. Технологические особенности изготовления толстостенных деталей из ПКМ (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 3 (75). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67.
35. Каллистер У., Ристич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры). СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 896 с.
36. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия, 2004. 600 с.
37. Rudd C.D., Long A.C., Kendall K.N., Mangin C.G.E. Liquid Moulding Technologies. Wood head Publishing and SAE International, 1997. P. 42–57.
38. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2004. 464 с.
39. Дмитриев А.О. Проблемы разработки технологии и организации производства толстостенных изделий из полимерных композитов // Развитие современной науки: теоретические и прикладные аспекты. 2016. № 7. С. 8–10.
40. Тюков Н.И., Даутов А.И., Закурдаева Е.А. Математическая модель управления процессом разогрева автоклава при производстве изделий из композиционных материалов // Вестник УГАТУ. 2008. Т. 10. № 2 (27). С. 159–163.
41. Шершак П.В. Особенности национальной стандартизации методов испытаний полимерных композиционных материалов // Труды ВИАМ. 2019. № 2 (74). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-77-88.
42. Клименко О.Н., Валуева М.И., Рыбникова А.Н. Полимерные и полимерные композиционные материалы в спорте (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. № 10 (92). Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-81-89.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. The role of chemistry in the creation of new generation materials for complex technical systems. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 5 vols. Ekaterinburg: Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, pp. 25–26.
3. Kablov E.N. The sixth technological order. *Nauka i zhizn*, 2010, no. 4, pp. 2–7.
4. History of aviation materials science. VIAM – 80 years: years and people. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2012, pp. 346–348.
5. Kablov E.N. Aerospace materials science. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2008, no. 3, pp. 2–14.
6. *Big rubber band guide*. Ed. S.V. Reznichenko, Yu.L. Morozov. Moscow: Tekhinform, 2012, part 2: Rubbers and rubber products, 648 p.
7. *Technology of rubber: Formulation and testing*: trans. from Engl. Ed. J.S. Dick. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2010, 620 p.
8. Fedyukin D.P., Makhlis F.A. *Technical and technological properties of rubbers*. Moscow: Chemistry, 1985, 240 p.
9. Makhlis F.A., Fedyukin D.L. *Terminological guide to rubber*. Moscow: Khimiya, 1989, 400 p.
10. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. *Technology of elastomeric materials*. Moscow: NPPA "Istek", 2009, 502 p.
11. Agayants I.M. *Five centuries of rubber and rubber*. Moscow: Modern-A, 2002, 432 p.
12. Koshelev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. *General rubber technology*. 4th ed. Moscow: Khimiya, 1978, 528 p.
13. Ososhnik I.A., Shutilin Yu.F., Karmanova O.V. *Manufacture of rubber technical products*. Ed. Yu.F. Shutilina. Voronezh: Voronezh State Technol. Acad., 2007, 972 p.
14. Grishin B.S. *Materials of the rubber industry (information-analytical database)*. Kazan: KSTU, 2010, vol. 2, 488 p.
15. Rubber and rubber. Science and technology. Ed. J. Mark, B. Erman, F. Eyrich; trans. from Engl. Ed. A.A. Berlin, Yu.L. Morozov. Dolgoprudny: Intelligence, 2011, 768 p.
16. Nudelman Z.N. Fluororubbers: basics, processing, application. Moscow: RIAS, 2007, 383 p.
17. Grinevich D.V., Yakovlev N.O., Slavin A.V. The criteria of the failure of polymer matrix composites (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 11. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
18. Goldenblat I.I., Kopnov V.A. Strength criterion for anisotropic materials. *Mekhanika*, 1965, no. 6, pp. 77–83.
19. Goldenblat I.I., Kopnov V.A. *Criterion of strength and plasticity of structural materials*. Moscow: Mashinostroenie, 1968, 192 p.
20. Makovenko S.Ya. On the reciprocity of the components of the strength tensors of some theories of the strength of anisotropic materials. *Stroitel'naya mekhanika inzhenernykh konstruksiy i sooruzheniy*, 2005, no. 1, pp. 65–70.
21. On the soundproofing properties of sound-absorbing materials used in multilayer building envelopes. *Nauchnoe obozrenie*, 2017, no. 12, pp. 68–72.
22. Lipatov Yu.S. *Physical and chemical bases of filling polymers*. Moscow: Khimiya, 1991, 260 p.
23. Mikhailin Yu.A. *Structural polymeric composite materials*. 2nd ed. St. Petersburg: Scientific foundations and technologies, 2016, 820 p.
24. Barbotko S.L. *Fire safety of aviation materials for aviation purposes and structural elements based on them*: thesis abstract, Dr. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2019, 47 p.
25. Raskutin A.E. Russian polymer composite materials of new generation, their exploitation and implementation in advanced developed constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
26. Barbotko S.L., Volnyj O.S. Veshkin E.A., Goncharov A.E. Estimation of fire resistance of material and structural elements for aviation equipment. *Aviatsionnaya promyshlennost*, 2018, no. 2, pp. 63–67.

27. Barbotko S.L., Volny O.S., Kirienko O.A., Shurkova E.N. *Evaluation of the fire safety of polymeric materials for aviation purposes: state analysis, test methods, development prospects, methodological features*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 424 p.
28. Handbook of composite materials: in 2 books. Moscow: Mashinostroenie, 1988, book 2, 448 p.
29. Erasov V.S., Oreshko E.I. Poisson ratio and poisson force. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 79–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-79-86.
30. Erasov V.S., Oreshko E.I. Reasons for dependence of mechanical characteristics of material fracture resistance on sample sizes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-56-64.
31. Oreshko E.I., Erasov V.S., Yastrebov A.S. Prediction of strength and deformation characteristics of materials during tensile and creep tests. *Materialovedenie*, 2019, no. 1, pp. 3–9.
32. Popov L.N., Kerimov S.G. *Textile materials for technical purposes: directory-catalogue*. Yaroslavl, 2006, 492 p.
33. Kolpachkov E.D., Petrova A.P., Kurnosov A.O., Sokolov I.I. Methods of molding aviation products from PCM (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 11 (83), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-22-36.
34. Timoshkov P.N., Khrulkov A.V., Usacheva M.N., Purvin K.E. Technological features of the manufacture of thick-walled parts of the PCM (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 3 (75), paper no. 07. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-61-67.
35. Callister U., Ristic D. *Materials science: from technology to application (metals, ceramics, polymers)*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 896 p.
36. Vlasov S.V., Kandyrin L.B., Kuleznev V.N. et al. *Fundamentals of plastics processing technology*. Moscow: Khimiya, 2004, 600 p.
37. Rudd C.D., Long A.C., Kendall K.N., Mangin C.G.E. *Liquid Moulding Technologies*. Wood head Publishing and SAE International, 1997, pp. 42–57.
38. Kryzhanovsky V.K., Kerber M.L., Burlov V.V. *Manufacture of products from polymeric materials*. St. Petersburg: Profession, 2004, 464 p.
39. Dmitriev A.O. Problems of development of technology and organization of production of thick-walled products from polymer composites. *Razvitie sovremennoy nauki: teoreticheskiye i prikladnye aspekty*, 2016, no. 7, pp. 8–10.
40. Tyukov N.I., Dautov A.I., Zakurdaeva E.A. Mathematical model for controlling the process of autoclave heating in the production of products from composite materials. *Vestnik UGATU*, 2008, vol. 10, no. 2 (27), pp. 159–163.
41. Shershak P.V. National standardization specifics of polymer composites materials tests methods. *Trudy VIAM*, 2019, no. 2 (74), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-77-88.
42. Klimenko O.N., Valueva M.I., Rybnikova A.N. Polymers and polymer composites in sport (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 10 (92), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-81-89.

Информация об авторах

Чайкун Александр Михайлович, заместитель начальника лаборатории по науке, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Сергеев Александр Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Правада Екатерина Сергеевна, техник 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander M. Chaykun, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Alexander V. Sergeyev, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Ekaterina S. Pravada, First Category Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 26.12.2022; получена после доработки 17.03.2023;
 одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.03.2023.
 The article was submitted 26.12.2022; received in revised form 17.03.2023;
 approved and accepted for publication after reviewing 17.03.2023.

Научная статья

УДК 666.762.14

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-38-45

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МУЛЛИТА

В.В. Антипов¹, Н.М. Варрик¹, В.Г. Максимов¹, А.А. Луговой¹, В.Г. Бабашов¹, А.А. Шавнев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Пористые керамические материалы востребованы во многих отраслях промышленности, использующих высокотемпературные печи и другое оборудование, работающее при повышенных температурах. В данной работе получен пористый керамический материал из волокна муллита, а в качестве связующего использовано твердое связующее, содержащее мелкодисперсный порошок бора и измельченные кварцевые волокна. В работе также получены образцы пористых керамических материалов и оценены их механические и термические характеристики после термообработки при различных температурах.

Ключевые слова: керамический материал, муллит, тугоплавкие волокна, термостойкость, оксид алюминия

Для цитирования: Антипов В.В., Варрик Н.М., Максимов В.Г., Луговой А.А., Бабашов В.Г., Шавнев А.А. Изучение механических и термических характеристик пористого керамического материала на основе муллита // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-38-45.

Scientific article

STUDY OF MECHANICAL AND THERMAL CHARACTERISTICS OF A POROUS CERAMIC MATERIAL BASED ON MULLITE

V.V. Antipov¹, N.M. Varrik¹, V.G. Maksimov¹, A.A. Lugovoy¹, V.G. Babashov¹, A.A. Shavnev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Porous ceramic materials are in demand in many industries using high-temperature furnaces and other equipment operating at elevated temperatures. In this work, a porous ceramic material was obtained from a mullite fiber, and a solid binder containing fine boron powder and crushed quartz fibers was used as a binder. Samples of porous ceramic materials were obtained and their mechanical and thermal characteristics after heat treatment at various temperatures were evaluated.

Keywords: ceramic material, mullite, refractory fibers, heat resistance, aluminum oxide

For citation: Antipov V.V., Varrik N.M., Maksimov V.G., Lugovoy A.A., Babashov V.G., Shavnev A.A. Study of mechanical and thermal characteristics of a porous ceramic material based on mullite. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-38-45.

Введение

Пористые керамические материалы на основе оксидных волокон востребованы во многих отраслях промышленности, в которых используются высокотемпературные печи и другое оборудование, работающее при высоких температурах. В начальный

период развития данного технологического направления волокнистые материалы использовали почти исключительно в виде мягких теплоизоляционных матов, но в последние десятилетия широкое распространение получили жесткие материалы на основе высокопористых керамик, армированных огнеупорными волокнами. Благодаря термической стойкости в окислительной среде, размеростабильности при высоких температурах, устойчивости к многократным нагревам и охлаждениям эти материалы в течение многих лет привлекают внимание потребителей. Однако их механические свойства пока значительно уступают свойствам традиционных плотных огнеупоров, в связи с этим производящие их фирмы работают над повышением свойств оксидных волокнистых материалов [1–7].

По сравнению с органическими полимерными связующими неорганические связующие имеют преимущество из-за их способности выдерживать более высокие температуры и, как правило, содержат оксид кремния. Некоторые виды связующих содержат также неорганические оксиды в виде наночастиц, которые обычно диспергированы в жидком носителе и представляют собой коллоидные растворы. При получении керамического материала жидкий носитель испаряется во время термообработки, а содержащееся в нем связующее образует мостики, скрепляющие волокна основы между собой.

Использование золь-гель технологий получило широкое распространение в технологиях изготовления керамических и композиционных материалов для промышленных горячих цехов. Суть этой технологии заключается в применении золь, таких как коллоидные растворы оксидов и гидроксидов металлов, способных превращаться в твердые продукты, т. е. керамизироваться при определенных температурных условиях.

Способ получения таких изделий включает приготовление водной смеси из керамических волокон и микрочастиц (и/или металлических частиц), а также ее отливку или в некоторых вариантах – пропитку волокнистого мата золью с последующей сушкой мата, при которой происходит гелирование золя с образованием межволоконных мостиков из золь-гель керамики, обеспечивающих жесткость и размерную стабильность мата, и дальнейшую термообработку полученного блока с получением керамического формованного изделия [8–13]. В качестве альтернативы иногда могут быть использованы твердофазные связующие в виде порошка, без жидкого носителя.

Керамическую продукцию в виде плиток или формованных изделий определенной геометрической формы используют для футеровки высокотемпературных печей и других компонентов промышленных установок, работающих при повышенных температурах. Другой важной областью применения пористой керамики являются керамические фильтры для горячих жидкостей и газов. Потребители ценят сочетание газопроницаемости и высокой удельной поверхности с огнеупорными свойствами, которые позволяют использовать высокопористые оксиды в процессах, проводимых при высоких температурах в химических средах, когда другие виды керамических материалов не имеют достаточной окислительной стойкости. Пористые материалы из оксидной керамики могут быть использованы в фильтрационных боксах или в качестве носителей катализаторов благодаря высокой термостабильности даже при длительном воздействии температур. Кроме того, низкая стоимость и доступность исходных компонентов позволяют осуществлять частую смену фильтровальных компонентов в случае их износа или засорения шлаками.

В данной работе получен пористый керамический материал из волокна на основе муллита, а в качестве связующего использовано твердое связующее из мелкодисперсного порошка бора и измельченных кварцевых волокон. В результате термической обработки в волокнистом мате образовались прочные керамические связи, которые

обеспечили размеростабильность при сохранении низкой плотности. В работе получены образцы пористых керамических материалов и оценены их механические и термические характеристики после обработок при различных температурах [14].

Материалы и методы

При получении пористого керамического материала использовали волокно на основе муллита. Твердофазное связующее содержало кварцевое волокно с порошковыми добавками бора.

Для исследования состава и структуры образцов пользовались методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, а для определения механических свойств использовали установку для определения прочности при сжатии; термостойкость определяли по линейной усадке образцов после высокотемпературной выдержки [15–17].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Эксперимент

Для получения образцов проводили диспергирование волокна муллита с добавлением кварцевого волокна и мелкодисперсного порошка бора в пропеллерной мешалке в водной среде. Водную пульпу, содержащую волокно и связующее, отливали в форму и обезвоживали по бумажной технологии. После сушки полученную заготовку осаждали в пресс-форме, получая образец со средней плотностью $\sim 0,4 \text{ кг/м}^3$. Полученные образцы подвергали высокотемпературной термообработке при температурах от 1200 до 1600 °С. Определены свойства полученных образцов: фазовый состав, плотность, прочность при сжатии и термостойкость.

Результаты и обсуждение

В качестве связующего использовали мелкорубленое супертонкое кварцевое волокно с добавлением порошка бора. Средняя плотность пористых керамических образцов составила $\sim 0,4 \text{ кг/м}^3$.

На рис. 1 представлено электронно-микроскопическое изображение образца – видна микроструктура пористого керамического материала из муллитового волокна с использованием в качестве связующего смеси кварцевых волокон и порошка бора.

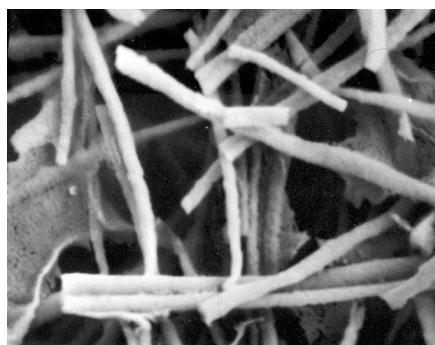


Рис. 1. Микроструктура (СЭМ; $\times 1000$) пористого керамического материала из муллитового волокна с использованием в качестве связующего смеси кварцевых волокон и порошка бора

На рис. 2 представлены микроструктуры образца на изломе. Выделенные на рис. 2, а, в фрагменты представлены при большем увеличении на рис. 2, б, г соответственно. В частности, можно видеть достаточно большое количество неволоконистых включений с характерной для данной технологии формой.

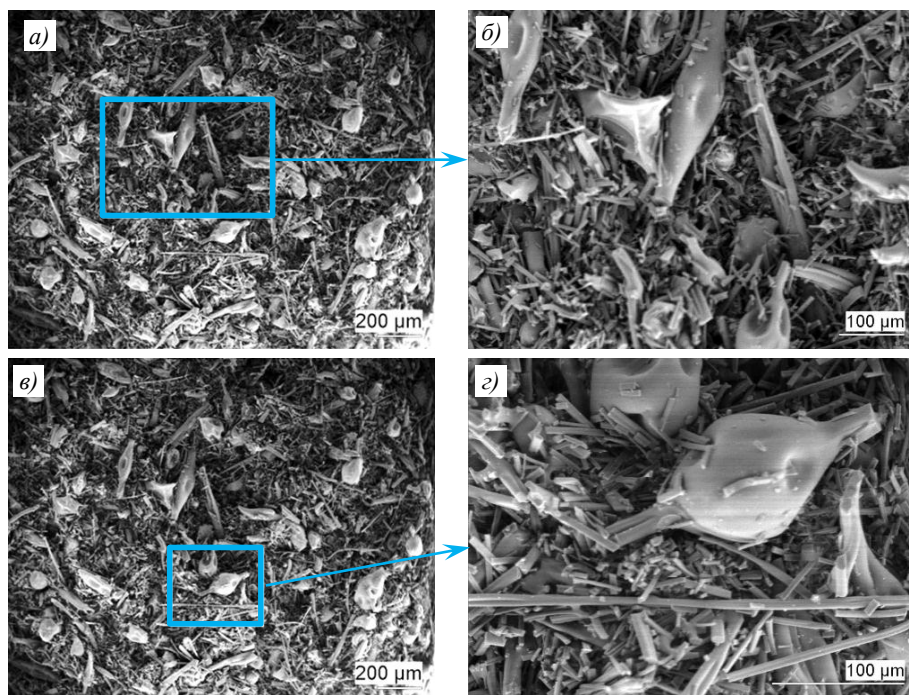


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры (СЭМ) образца на изломе (а, в) и увеличенные изображения выделенных фрагментов (б, з)

Рентгенофазовый анализ показал, что пористый керамический материал имел в составе фазу муллита и переходную фазу $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. По-видимому, образец претерпел следующие превращения. При изготовлении образца измельченные кварцевые волокна с порошком бора и небольшим количеством поливинилового спирта распределились по муллитовым волокнам. После сушки пленка из поливинилового спирта зафиксировала связующее по всему объему волокнистой заготовки. Можно предположить, что в процессе термообработки поливиниловый спирт выгорел, а частицы бора окислились и вступили в реакцию с оксидом кремния в кварцевом волокне, образуя боросиликатное стекло $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, скрепляющее волокна муллита в единый каркас. При дальнейшем повышении температуры произошла взаимная встречная диффузия оксида кремния из волокон и оксида бора из связующей стекломассы, в результате чего оксиды бора и кремния взаимно растворились в объеме волокон и связующих мостиков, обеспечив снижение концентрации оксида бора в стекле до уровня $<5\%$, при котором свойства боросиликатного стекла уравниваются со свойствами кварцевого стекла. Кроме того, можно также предположить, что свободный оксид кремния в процессе высокотемпературной выдержки вступил в реакцию с избыточным над составом муллита оксидом алюминия, диффундирующим из волокна с образованием муллита.

Данный вывод основан в основном на данных рентгенофазового анализа, свидетельствующих о том, что после завершения процесса термообработки в материале не обнаружено ни какого-нибудь заметного аморфного рассеяния при угле $2\theta = 22$ градуса, характерного для силикатных стекол, ни легко фиксируемых рефлексов кристобалита, образующегося при расстекловывании высокосиликатных стекол. Остаточный оксид бора самостоятельных кристаллических фаз и заметного количества стеклофазы в данном материале не образует и наиболее вероятно присутствует в виде твердорастворной примеси в кристаллах основных фаз – различных модификаций оксида алюминия и муллита.

Таким образом, по мнению авторов данной статьи, эффекты, обеспечивающие работу подобного кварц-борного связующего, очень близки к эффектам, происходящим в процессе пайки исчезающим припоем (иногда классифицируется как «диффузионная сварка с присадкой» или даже просто как диффузионная сварка).

Термостойкость

Для оценки термостойкости образцов определяли усадку пористого керамического материала после термообработки в течение 24 ч. В двух взаимно перпендикулярных плоскостях вырезали параллелепипеды квадратного сечения 10×10 мм длиной 55 и 30 мм, которые термообработали на воздухе при температурах 1300, 1400, 1500 и 1600 °С в течение 24 ч, после чего измеряли длину образцов. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения линейной температурной усадки образцов после высокотемпературной выдержки при температурах 1300, 1400, 1500 и 1600 °С в течение 24 ч

Режим высокотемпературной выдержки									
1400 °С, 2 ч		1400 °С, 2 ч + 1300 °С, 24 ч		1400 °С, 2 ч + 1400 °С, 24 ч		1400 °С, 2 ч + 1500 °С, 24 ч		1400 °С, 2 ч + 1600 °С, 24 ч	
Длина, мм	Усадка, %	Длина, мм	Усадка, %	Длина, мм	Усадка, %	Длина, мм	Усадка, %	Длина, мм	Усадка, %
55,1	0	54,4	1,3	54,3	1,5	53,6	2,7	53,1	3,6
30,0	0	29,6	1,4	29,5	1,7	29,2	2,6	28,9	3,7

Результаты измерений показали, что образец имеет значение линейной усадки после выдержки в течение 24 ч при температуре 1500 °С, близкое к критическому квалификационному значению 3 %, а после выдержки при 1600 °С – превышает этот показатель. Таким образом, результаты позволяют утверждать, что термостойкость исследованных образцов с твердофазным связующим составляет немногим более 1500 °С.

Прочность при сжатии

Прочность образцов при сжатии определяли на испытательной машине для определения механических свойств при комнатной температуре. Испытали 30 образцов пористого керамического материала, вырезанных в продольном («слабом») и поперечном («сильном») направлениях по отношению к расположению волокон. В табл. 2 представлены средние значения прочности при сжатии.

Таблица 2

Средние значения прочности при сжатии образцов при комнатной температуре

Температура термообработки, °С	Направление вырезки образца	σ, МПа	σ _{ср} , МПа
1400	Продольное	2,1	2,45
	Поперечное	2,8	

Результаты испытаний показали, что материал с твердофазным связующим имеет достаточно высокую прочность при сжатии. Это можно объяснить тем, что при синтезе соединяющих волокна мостиков по «сухой» технологии они образовывались при практически безусадочной кристаллизации плотного расплава боросиликатного стекла и имеют свойства, близкие к свойствам плотноспеченного муллита, из которого состоят волокна.

Для исследования влияния термообработки на прочность при комнатной температуре пористого керамического материала проведена оценка прочности при сжатии образцов после термообработки при разных температурах. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние термообработки образцов на прочность при сжатии

Температура термообработки, °С	Плотность, г/см ³	Прочность при сжатии, МПа
1200	0,37	2,4
1300	0,38	2,9
1400	0,41	3,3
1500	0,48	3,4

Из результатов эксперимента следует, что при плотности $\sim 0,4$ г/см³ в интервале температур 1200–1500 °С наблюдается повышение остаточной прочности при сжатии образцов пористого керамического материала из муллитового волокна со связующим из измельченного кварцевого волокна и порошка бора. Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о наличии 100 % муллита только после термообработки при температурах 1400 и 1500 °С. В остальных образцах наряду с муллитом присутствуют различные модификации оксидов алюминия и кремния, а также стеклофазы. Очевидно, что именно постепенное завершение процесса муллитизации межволоконных мостиков является причиной увеличения прочности при повышении температуры термообработки. Но при температурах системы, близких к температуре солидус, начинает сказываться флюсующий эффект остаточного оксида бора, что и снижает значения свойств данного материала при более высоких температурах (табл. 1).

Заключения

Выбор типа связующих фаз и методов их введения в керамический материал для изготовления пористых керамических материалов должен определяться в первую очередь техническими задачами (рабочая температура, прочность и т. д.), а также такими характеристиками, как экономичность, технологичность и экологическая чистота. Пористый керамический материал на основе высокотехнологичного «сухого» связующего, имеющий повышенные механические свойства, технологичность и газопроницаемость, может быть рекомендован для использования в качестве фильтров очистки горячих газов – например, выхлопных газов дизельных двигателей, а также материалов футеровки широко применяемых нагревательных печей.

Список источников

1. Zok F.W. Developments in oxide fiber composites // Journal of the American Ceramic Society. 2006. Vol. 89. No. 11. P. 3309–3324.
2. Sadik C., El Amranib I.-E., Albizane A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review // Journal of Asian Ceramic Societies. 2014. Vol. 2. P. 83–96.
3. Parlier M., Ritti M.H. State of the art and perspectives for oxide/oxide composites // Aerospace Science and Technology. 2003. Vol. 7. No. 3. P. 211–221.
4. Бузник В.М., Каблов Е.Н. Арктическое материаловедение. Томск: Изд. дом Томск. гос. ун-та, 2018. Вып. 3. 44 с.
5. Бабашов В.Г., Максимов В.Г., Варрик Н.М., Самородова О.Н. Изучение структуры и свойств керамических композиционных материалов на основе муллита // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.
6. Baklouti S., Bouaziz J., Chartier T., Baumard J.-F. Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry-pressed ceramics containing poly (vinyl alcohol) // Journal of the European Ceramic Society. 2001. Vol. 21. No. 8. P. 1087–1092.

7. Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., Sternik D. Investigation of the alumina properties with adsorbed polyvinyl alcohol // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011. Vol. 103. No. 1. P. 329–337.
8. Process for gelling a sol in fiberformed ceramic insulation: pat. 5021369 USA; filed 01.08.88; publ. 04.06.91.
9. Refractory fibrous ceramic insulation and process of making same: pat. 6183852 USA; filed 11.03.94; publ. 06.02.01.
10. Thermal insulation system employing oxide ceramic matrix composite: pat. 6969546 USA; filed 20.10.03; publ. 29.11.05.
11. Bonding of Thermal Tile Insulation: pat. 6494979 USA; filed 29.09.00; publ. 17.12.02.
12. Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю., Варрик Н.М. Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе муллита // *Труды ВИАМ*. 2017. № 5 (53). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-4-4.
13. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Неорганические термостойкие связующие // *Нанотехнологии в строительстве*. 2017. Т. 9. № 2. С. 69–80. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild-2-2017/66-81.pdf (05.10.2020). DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-2-66-81.
14. *Авиационные материалы: справочник в 13 т. / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2011. Т. 9: Теплозащитные, теплоизоляционные и композиционные материалы, высокотемпературные неметаллические покрытия. С. 31–37.*
15. Зуев А.В., Заричняк Ю.П., Баринов Д.Я., Краснов Л.Л. Исследование теплофизических свойств гибкого теплоизоляционного материала // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 1 (62). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-119-126.
16. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Крылов В.Д. Построение трехмерных диаграмм деформирования для анализа механического поведения материала, испытанного при различных скоростях нагружения // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 2 (51). С. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-59-66.
17. Баринов Д.Я., Шорстов С.Ю., Размахов М.Г., Гуляев А.И. Исследование теплофизических характеристик теплозащитного материала на основе стеклопластика при его деструкции // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 30.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.

References

1. Zok F.W. Developments in oxide fiber composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, vol. 89, no. 11, pp. 3309–3324.
2. Sadik C., El Amranib I.-E., Albizane A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2014, vol. 2, pp. 83–96.
3. Parlier M., Ritti M.H. State of the art and perspectives for oxide/oxide composites. *Aerospace Science and Technology*, 2003, vol. 7, no. 3, pp. 211–221.
4. Buznik V.M., Kablov E.N. *Arctic materials sciences*. Tomsk: Tomsk State Univ., 2018, is. 3, 44 p.
5. Babashov V.G., Maksimov V.G., Varrik N.M., Samorodova O.N. Studying of structure and properties of samples of ceramic composite materials on the basis of mullite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 54–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-54-63.
6. Baklouti S., Bouaziz J., Chartier T., Baumard J.-F. Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry-pressed ceramics containing poly (vinyl alcohol). *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, vol. 21, no. 8, pp. 1087–1092.
7. Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., Sternik D. Investigation of the alumina properties with adsorbed polyvinyl alcohol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011, vol. 103, no. 1, pp. 329–337.
8. *Process for gelling a sol in fiberformed ceramic insulation: pat. 5021369 USA; filed 01.08.88; publ. 04.06.91.*

9. *Refractory fibrous ceramic insulation and process of making same*: pat. 6183852 USA; filed 11.03.94; publ. 06.02.01.
10. *Thermal insulation system employing oxide ceramic matrix composite*: pat. 6969546 USA; filed 20.10.03; publ. 29.11.05.
11. *Bonding of Thermal Tile Insulation*: pat. 6494979 USA; filed 29.09.00; publ. 17.12.02.
12. Buchilin N.V., Lyulyukina G.Yu., Varrik N.M. Influence of the mode of roasting on structure and property of high-porous ceramic mullite materials. *Trudy VIAM*, 2017, no. 5 (53), paper no. 04. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: October 05, 2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-4-4.
13. Kudryavtsev P.G., Figovsky O.L. Inorganic heat-resistant binders. *Nanotekhnologii v stroitelstve*, 2017, vol. 9, no. 2, pp. 66–81. Available at: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild-2-2017/66-81.pdf (accessed: October 05, 2020). DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-2-66-81.
14. *Aviation materials*: reference book in 13 vols. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2011, vol. 9: Heat-shielding, heat-insulating and composite materials, high-temperature non-metallic coatings, pp. 31–37.
15. Zuev A.V., Zarichnyak Yu.P., Barinov D.Ya., Krasnov L.L. Measurement of thermophysical properties of flexible thermal insulation. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 30, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-119-126.
16. Oreshko E.I., Erasov V.S., Krylov V.D. Construction of 3D stress-strain diagram for the analysis of mechanical behavior of the material tested at various loading rates. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 59–66. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-59-66.
17. Barinov D.Ya., Shorstov S.Yu., Razmahov M.G., Gulyaev A.I. Examination of thermophysical characteristics of a heat-protective material based on fiberglass during destruction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 30, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.

Информация об авторах

Антипов Владислав Валерьевич, заместитель генерального директора по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Варрик Наталья Мироновна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Максимов Вячеслав Геннадьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Луговой Алексей Алексеевич, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Бабашов Владимир Георгиевич, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника Научно-исследовательского отделения, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – VIAM, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladislav V. Antipov, Deputy Director General for Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia M. Varrik, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vyacheslav G. Maksimov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleksey A. Lugovoy, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Vladimir G. Babashov, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey A. Schavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.04.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.04.2023.

The article was submitted 04.04.2023; approved and accepted for publication after reviewing 06.04.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-46-62

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛИИМИДНОГО УГЛЕПЛАСТИКА

М.И. Валуева¹, И.В. Зеленина¹, А.В. Начаркина¹, А.И. Гуляев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлены результаты исследований влияния лабораторно имитируемого воздействия повышенных температур (250, 280 и 320 °С) на структуру и свойства высокотемпературного углепластика на основе термореактивного полиимидного связующего. Определена потеря массы углепластика при длительном воздействии повышенных температур и рассчитана энергия активации процесса термического старения. Для сравнения приведены данные научно-технической литературы о термоокислительном воздействии повышенных температур на углепластики зарубежных производителей на основе полиимидных связующих типа PMR.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, высокотемпературные углепластики, полиимидные связующие, воздействующие факторы, термическое старение

Для цитирования: Валуева М.И., Зеленина И.В., Начаркина А.В., Гуляев А.И. Исследование влияния термического старения на свойства высокотемпературного полиимидного углепластика // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-46-62.

Scientific article

RESEARCH OF INFLUENCE OF THERMAL AGING ON PROPERTIES HIGH-TEMPERATURE POLYIMIDE CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC

M.I. Valueva¹, I.V. Zelenina¹, A.V. Nacharkina¹, A.I. Gulyaev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The results of studies of the effect of laboratory-simulated exposure to elevated temperatures (of 250, 280 and 320 °C) on the structure and properties of high-temperature carbon fiber reinforced plastic (CFRP) based on a thermosetting polyimide binder are presented. The mass loss of CFRP under prolonged exposure to elevated temperatures has been determined, and the activation energy of the thermal aging process has been calculated. For comparison, the data of scientific and technical literature on the thermal-oxidative effect of elevated temperatures on CFRP of foreign manufacturers based on polyimide binders of the PMR-type are presented.

Keywords: polymer composite materials, high-temperature carbon fiber reinforced plastics, polyimide binders, influencing factors, thermal aging

For citation: Valueva M.I., Zelenina I.V., Nacharkina A.V., Gulyaev A.I. Research of influence of thermal aging on properties high-temperature polyimide carbon fiber reinforced plastic. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-46-62.

Введение

В процессе эксплуатации материалов в конструкции на них оказывает воздействие большое количество внешних факторов. Несмотря на то, что конструкционные материалы, как правило, применяют в комплексе с различными защитными покрытиями, необходимо оценить возможное влияние максимально широкого спектра данных факторов на характеристики исходных материалов. Подобные исследования проводят с применением лабораторного имитирования предполагаемых условий эксплуатации материала [1–10].

Начиная с 1970-х гг. в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проводится разработка высокотемпературных углепластиков [1, 11]. В настоящее время данное направление работ также является перспективным в связи с актуальностью повышения весовой эффективности теплонагруженных конструкций.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полиимидных связующих типа PMR давно и широко используются за рубежом в конструкциях авиационно-космической техники – как правило, в узлах и агрегатах, работающих в широком интервале температур (от -50 до $+350$ °C), в том числе длительное время при повышенных температурах [12]. На практике при оценке изменения ПКМ вследствие термического старения могут быть рассмотрены такие параметры, как:

- потеря массы;
- наличие изменений плотности, пористости, температуры стеклования, водо- и влагопоглощения, упруго-прочностных свойств;
- наличие макро- и микроструктурных изменений.

Результатом исследований является определение тепло- и термостойкости ПКМ. Термостойкость (деформационная устойчивость) полимера оценивается по температуре стеклования или плавления, т. е. определяется температурой, выше которой снижаются показатели свойств, определяющие возможность эксплуатации данного изделия, поскольку следствием перехода полимера за пределы температуры стеклования является резкое изменение его физических свойств, прочности, жесткости и формоустойчивости [13].

Исследование термоокислительной стойкости углепластиков – неотъемлемая часть оценки их эксплуатационных свойств и прогнозирования поведения этих материалов в процессе эксплуатации. Но наиболее актуальным является вопрос термоокислительной стойкости для высокотемпературных углепластиков ($T_{\text{раб}} \geq 200$ °C), работающих в широком температурном диапазоне – от -50 до $+350$ °C. К таким материалам можно отнести углепластик на основе высокотемпературного полиимидного связующего марки ВС-51 [14].

В данной статье представлены результаты исследования свойств высокотемпературного углепластика на основе нового термореактивного расплавленного полиимидного связующего марки ВС-51 после термического старения, а для сравнения приведены данные по термическому старению зарубежных полиимидных углепластиков типа PMR.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Материалы и методы

Объектом исследования является высокотемпературный углепластик марки ВКУ-61, полученный из препрега на основе термореактивного расплавленного полиимидного связующего марки ВС-51 [14] и равнопрочной углеродной ткани марки ВТкУ-2.200 с поверхностной плотностью 200 г/м^2 (далее – углепластик ВКУ-61), термическое старение которого при различных температурах проводили в среде кислорода воздуха в термощкафах с регулируемой скоростью нагрева.

Для определения потери массы образцов относительно первоначальной (исходной) за счет термоокислительной деструкции под воздействием повышенных температур при промежуточных съемах в процессе термического старения углепластиков проводили взвешивание. Изменение массы и обработку результатов при термическом старении образцов выполняли гравиметрическим методом по ГОСТ 9.715–86.

После длительного воздействия повышенных температур проводили механические испытания образцов углепластиков на установке LFM-100 на статический изгиб по ГОСТ Р 56805–2015 и межслойный сдвиг по ГОСТ 32659–2014.

Измерение температуры стеклования углепластика в исходном состоянии и после термического старения выполняли по ГОСТ Р 56753–2015 на динамическо-механическом термoанализаторе DMA 242C в режиме трехточечного изгиба при скорости нагревания 5 К/мин в динамической атмосфере синтетического воздуха (100 мл/мин) и частоте нагружения 1 Гц.

Для оценки влияния термического старения на морфологию поверхности и структуру материала проводили исследование образцов из ПКМ на конфокальном сканирующем лазерном микроскопе Olympus Lext OLS5000. Планарную съемку поверхности образцов осуществляли при увеличении $\times 100$ в режиме панорамного построения изображений и моделей поверхности (панорама 3×3 кадра, площадь поля зрения $\sim (3580 \times 3580)$ мкм). Съемку изображений проводили в режиме конфокального лазерного сканирования с переменным фокусом. Компьютерную обработку с целью удаления шумов и построения моделей поверхности выполняли с помощью программы OLS5100.

Термическое старение полиимидных углепластиков зарубежных производителей

Рассмотрим представленные в научно-технической литературе сведения об исследовании термического старения высокотемпературных полиимидных связующих и углепластиков на их основе. В табл. 1 приведены данные термоокислительной стойкости таких связующих, оцениваемой по потере массы после длительной экспозиции при различных температурах [15–23].

Таблица 1

Термоокислительная стойкость полиимидных связующих типа PMR

Связующее (производитель)	Температура стеклования (в сухом состоянии), °C	Условия экспонирования		Потеря массы, %
		температура, °C	продолжительность, ч	
PMR-15 (NASA, 1988–1995 гг.)	330–370	316	600 900 1200	5 9 12
Avimid [®] R (Cytec Solvay)	305	275	900 1800	1,1 2,8
CYCOM [®] 2237 (Cytec Solvay)	338	275	800 1400	2,5 4,2
MVK-10 [®] (Maverick Corporation)	305	260	1000	1,1
MVK-14 [®] (Maverick Corporation)	318	316	125	<2
PETI-365E (Ube Industries Ltd)	365	275 300	500	0,15 0,60
RS-51 (Toray Advanced Composites)	366	371	100	<1

Разработка полиимидных связующих типа PMR ведется с 1980-х гг. Одним из первых связующих, нашедших широкое применение, стало связующее PMR-15 и его различные модификации (PMR-II на основе диметилового эфира гексафторпропана или

DMBZ-15). Поэтому в научно-технической литературе наиболее подробно описаны композиционные материалы на основе именно этих связующих. Значительная часть работ по ПКМ на основе связующего типа PMR-15 посвящена исследованиям их термоокислительной стойкости и термическому старению. Температура стеклования связующих на основе PMR-смола находится в интервале 330–370 °С и в большей степени зависит от молекулярной массы исходного олигомера.

В работах [24–27] приводятся данные по сохранению работоспособности углепластика Т650-35/PMR-15 при температурах 204, 260, 288, 316 и 343 °С, а также данные по изменению массы и прочности образцов в зависимости от продолжительности выдержки (вплоть до 18000 ч) при разных температурах, что свидетельствует о длительной работоспособности полиимидного материала. На рис. 1 представлены данные по сохранению прочности при сжатии данного углепластика в зависимости от продолжительности воздействия повышенной температуры и от потери массы при различных температурах экспозиции [24].

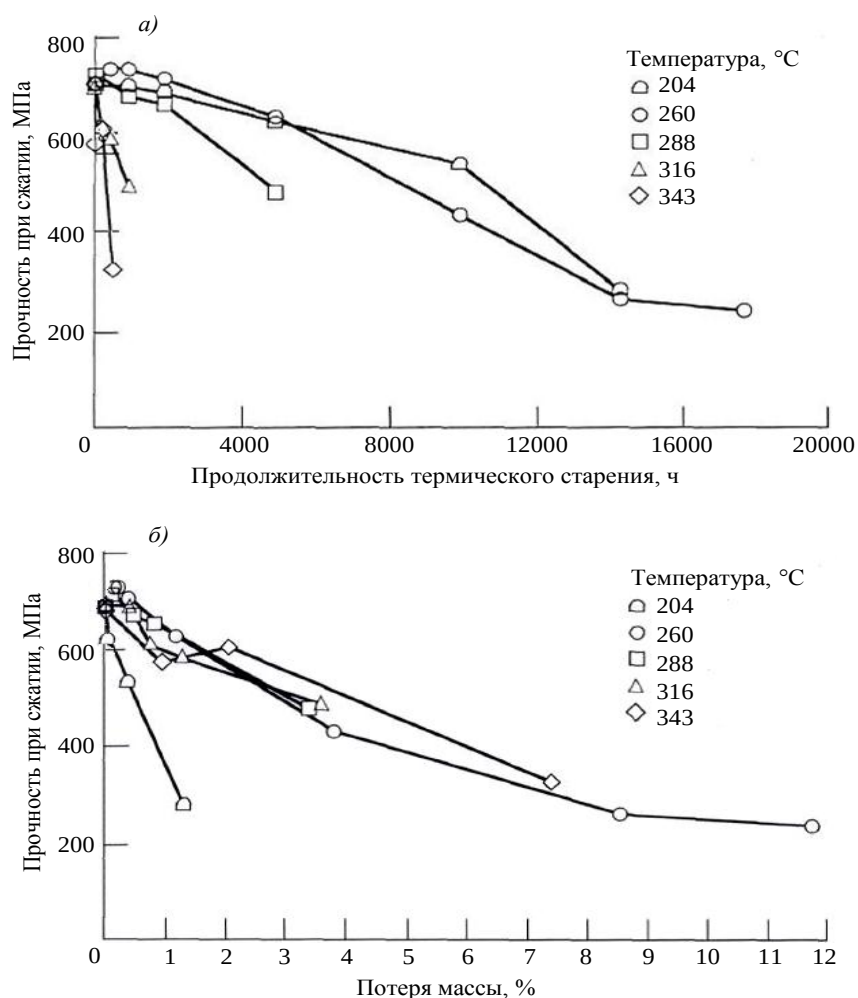


Рис. 1. Изменение прочности при сжатии полиимидного углепластика Т650-35/PMR-15 после термического старения при различных температурах и в зависимости от продолжительности экспозиции (а) и потери массы материала (б) [24]

Высокотемпературная модификация полимерного связующего PMR-15 – DMBZ-15, имеет более высокую температуру стеклования (414 °С) по сравнению с температурой стеклования связующего PMR-15 (345 °С). Однако, несмотря на более

высокое сохранение свойств при испытаниях при повышенной температуре углепластика DMBZ-15/T650-35, длительное изотермическое старение материалов DMBZ-15/T650-35 и PMR-15/T650-35 при температуре 260 °C в течение 1000 ч показало, что углепластик PMR-15/T650-35 имеет более высокие показатели при сжатии (сохранение прочности 95 %), чем углепластик DMBZ-15/T650-35 (сохранение прочности 52 %) [28, 29].

В работе [30] приведены данные по сохранению прочности при сдвиге (Interlaminar Short Beam Strength) углепластиков PETI-298/AS-4 и PETI-330/T650 после воздействия температуры 288 °C в присутствии кислорода воздуха. Для углепластика PETI-298/AS-4 это сохранение составило 64 % (исходное значение 45 МПа, после экспозиции 29 МПа), а для углепластика PETI-330/T650 – 72 % (исходное значение 58 МПа, после экспозиции 42 МПа).

В источнике [19] приведены данные по термоокислительному старению углепластика MVK-10[®]/T650-35 8HS: после 1000 ч выдержки при температуре 260 °C сохранение прочности при сдвиге (Interlaminar Short Strength) составило 91,8 % при температуре испытания 23 °C (исходное значение: 50,3 МПа, после экспозиции: 46,2 МПа) и 100 % при температуре испытания 260 °C. Наблюдается также уровень сохранения прочности при сжатии 100 % при температуре испытания 260 °C после 1000 ч выдержки при температуре 260 °C (исходное значение: 444 МПа, после экспозиции: 440 МПа).

Для углепластика Avimid[®]RB/T650-35 8HS [31] определена прочность при сжатии (Compression Strength) после 1416 ч экспозиции при температуре 282 °C: сохранение прочности при температуре испытания 23 °C составило 83 % (исходное значение: 796 МПа, после термостарения: 660 МПа) и 98 % – при температуре испытания 282 °C (исходное значение: 449 МПа, после термостарения: 440 МПа). Существенно меньший уровень сохранения прочности при сжатии (67 % при температуре испытания 23 °C и 49 % при 282 °C) – у углепластика Avimid[®]RB/T650-35 8HS после проведения термоциклирования по комбинированному режиму: в результате продолжительность процесса составила 720 ч при температуре 85 °C и влажности 85 %; нагрев с 23 до 288 °C – 2000 циклов.

Углепластик Avimid[®]R/T650-35 8HS [17] испытывали после термического старения при различных температурах: при 204 °C – в течение 1000 ч, при 232 °C – в течение 216 ч и при 327 °C – в течение 5 ч (углепластик выставляли в виде цельных плит с укладкой [0, 90]₄₅). Сохранение прочности при сдвиге (Interlaminar Shear Strength) при температуре испытания 232 °C составило 97–103 % от исходного значения прочности, определяемой при аналогичной температуре.

Большое внимание при оценке термоокислительной стойкости полиимидных углепластиков уделяется исследованию состояния матрицы при термическом старении. В работах [24, 32–35] приводятся данные по изменению поверхности углепластиков на основе полиимидного связующего PMR-15 при длительном воздействии повышенных температур (до 316 °C).

На рис. 2 видно, как повреждается поверхность углепластика G30-500/PMR-15 при воздействии температуры 288 °C: площадь повреждений составила 8,41 % после 197 ч экспозиции и 39,03 % – после 2092 ч. При температуре экспозиции 316 °C площадь поврежденной поверхности углепластиков увеличивается до 70 %. Проведенные в работе [32] исследования показали, что деструкция проходит с переменной скоростью. Термоокислительному воздействию подвержены в первую очередь внешние области образца. По мере увеличения уровня термического окислирования в поверхностном слое воздействие кислорода начинает распространяться и в глубину материала. С возрастанием поверхностного растрескивания ускоряется диффузия кислорода в ПКМ и значение потери массы увеличивается.



Рис. 2. Состояние поверхности полиимидного углепластика G30-500/PMR-15 после термического старения при температуре 288 °С в течение 197 (а) и 2092 ч (б) [32]

Следует отметить, что после термического старения увеличение показателя сохранения прочности при испытаниях при повышенных температурах наблюдается практически у всех рассмотренных полиимидных углепластиков.

Результаты и обсуждение

Термостойкость (химическая устойчивость) полимера оценивается длительностью сохранения требуемых значений свойств при заданной температуре. Исследование термоокислительной стойкости углепластика ВКУ-61 при повышенных температурах (наряду с испытаниями при различных температурах) позволяет определить рекомендуемые температуры эксплуатации материала.

В табл. 2–4 приведены результаты испытаний (средние значения) углепластика ВКУ-61 после термического старения при температурах 250, 280 и 320 °С, а на рис. 3 и 4 – данные сохранения прочностных свойств после испытаний.

Таблица 2

Свойства углепластика ВКУ-61 после термического старения при температуре 250 °С

Свойства	Температура испытания, °С	Контрольный показатель	Значения свойств при продолжительности экспозиции, ч		
			100	250	500
Прочность при изгибе, МПа	23±3	656	620	510	480
	250	650	580	520	470
Модуль упругости при изгибе, МПа	23±3	55	57	57	55
	250	56	59	59	56

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что сохранение прочности при статическом изгибе углепластика ВКУ-61 после термического старения при температуре 250 °С достаточно велико и после 500 ч экспозиции составляет 77 % как при температуре испытания 23±3 °С, так и при 250 °С. Модуль упругости при изгибе остается на уровне исходных значений.

Из данных, представленных в табл. 3 и на рис. 3, видно, что увеличение температуры термического старения на 30 °С приводит к существенному сокращению продолжительности экспозиции, в течение которой сохранение прочности остается на

уровне $\geq 60\%$, обеспечивающем стабильную работу материала. Достаточное сохранение прочности при температуре 280°C обеспечивается в течение не более 250 ч, а сохранение прочности углепластика ВКУ-61 после 500 ч термического старения при этой же температуре составляет 45–49 % при статическом изгибе и 53–69 % при межслойном сдвиге. После 500 ч термического старения при температуре 280°C также наблюдается незначительное снижение (9–14 %) значений модуля упругости при изгибе.

Таблица 3

Свойства углепластика ВКУ-61 после термического старения при температуре 280°C

Свойства	Температура испытания, $^\circ\text{C}$	Контрольный показатель	Значения свойств при продолжительности экспозиции, ч		
			100	250	500
Прочность при изгибе, МПа	23 ± 3	656	518	404	324
	280	649	492	371	291
Модуль упругости при изгибе, МПа	23 ± 3	55	56	53	49
	280	56	54	52	48
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	23 ± 3	38	27	24	20
	280	32	33	28	22

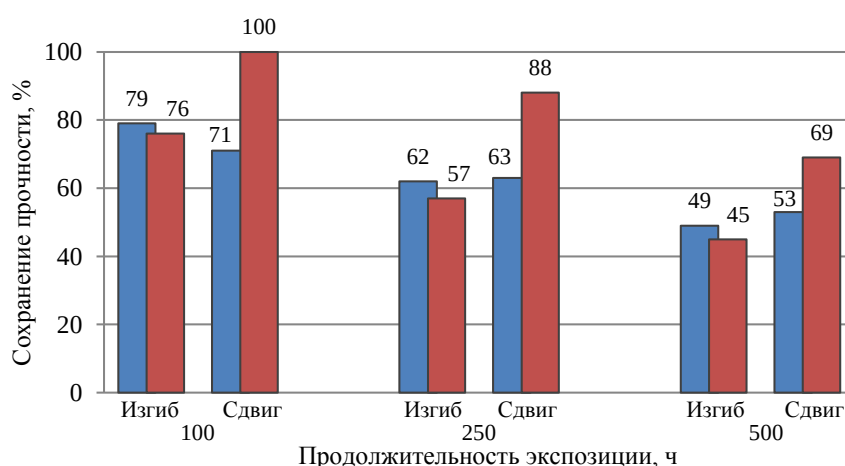


Рис. 3. Сохранение прочностных свойств при температурах испытаний 20°C (■) и 280°C (■) углепластика ВКУ-61 при изгибе и сдвиге после термического старения при температуре 280°C

Из данных, представленных в табл. 4 и на рис. 4, видно, что при температуре термического старения 320°C показатель сохранения прочности еще меньше. После экспозиции при температуре 320°C в течение 100 ч сохранение прочности составляет: 68 % – при статическом изгибе, 66 % – при межслойном сдвиге (температура испытания $23\pm 3^\circ\text{C}$), а после экспозиции в течение 200 ч данный параметр при статическом изгибе находится на уровне 42 %, а при межслойном сдвиге – на уровне 37 % (температура испытания $23\pm 3^\circ\text{C}$).

Таблица 4

Свойства углепластика ВКУ-61 после термического старения при температуре 320°C

Свойства	Температура испытания, $^\circ\text{C}$	Контрольный показатель	Значения свойств при продолжительности экспозиции, ч			
			50	100	150	200
Прочность при изгибе, МПа	23 ± 3	656	624	443	326	278
	320	613	582	412	349	292
Модуль упругости при изгибе, МПа	23 ± 3	55	53	52	49	49
	320	55	52	51	50	47
Предел прочности при межслойном сдвиге, МПа	23 ± 3	38	38	25	17	14
	320	28	32	24	20	15

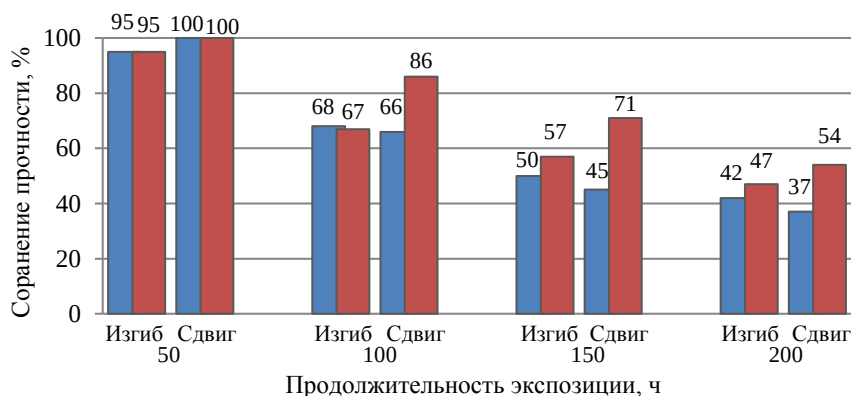


Рис. 4. Сохранение прочностных свойств при температурах испытаний 20 (■) и 320 °C (■) углепластика ВКУ-61 при изгибе и сдвиге после термического старения при температуре 320 °C

На рис. 5 представлена зависимость сохранения прочности при статическом изгибе от температуры экспозиции.

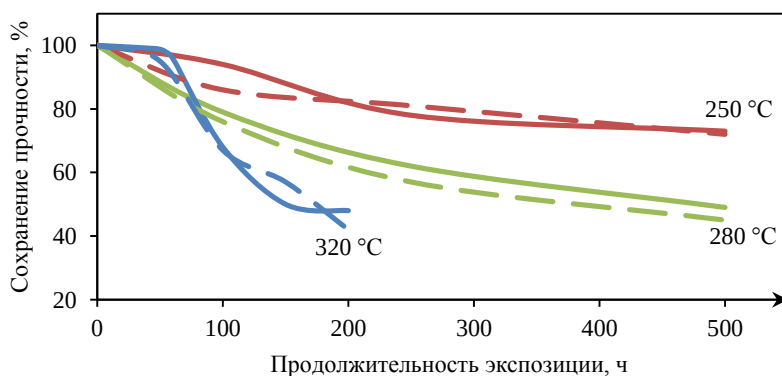


Рис. 5. Сохранение прочности углепластика ВКУ-61 при статическом изгибе после термического старения при температурах 250, 280 и 320 °C: сплошная линия – при температуре испытания 23 ± 2 °C, пунктирная линия – при повышенной температуре

На рис. 6 представлены данные по потере массы образцов углепластика в процессе термического старения при различных температурах.

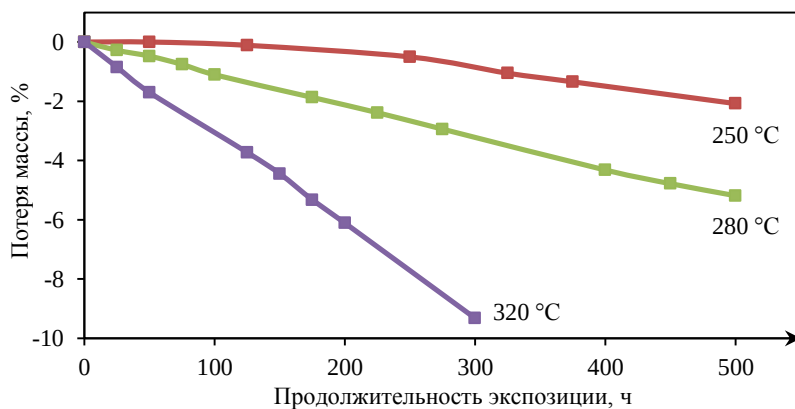


Рис. 6. Кривые потери массы углепластика ВКУ-61 в зависимости от температуры процесса термического старения (250, 280 и 320 °C)

Постоянное значение массы образца при термоокислительной деструкции в процессе термического старения принято считать критерием стабильности материала. Следует отметить также, что исследования проводили на образцах сравнительно небольшого размера ($50 \times 50 \times (2-2,5)$ мм), поэтому зависимость потери массы, отмечаемая для рассматриваемых образцов, для элементов конструкции в натуральную величину может быть минимальной. Из данных, представленных на рис. 6, видно, что чем выше температура термического старения, тем больше показатель потери массы. Для удобства сравнения и расчета кажущейся энергии активации полученные значения потери массы преобразовали с приведением к единому уровню (табл. 5).

Таблица 5

Преобразованные данные по потере массы образцов углепластика

Потеря массы, %	Продолжительность экспозиции, ч, при температуре, °C		
	250	280	320
0,5	250	50	8
1	325	95	25
1,5	400	135	45
2	500	175	60
2,5	–	220	75
3	–	275	98
4	–	360	140
5	–	475	160
6	–	–	200

Процент сохранения свойств материала, определяющий аварийный предел практического применения изделия и приводящийся как достаточный для определения температурно-временных параметров эксплуатации, составляет 50 % [13, 15, 32]. Из данных табл. 5 и рис. 6 видно, что допустимая потеря массы ~2 %, при которой сохранение прочностных свойств находится на уровне не менее 50 % при температуре термостарения 250 °C, наступает через 500 ч (сохранение прочности при изгибе 73 %), а при температуре 320 °C – через 60 ч (сохранение свойств даже после 100 ч экспозиции составляет 66–68 %). Однако прогнозировать изменение свойств материала на основании только показателя потери массы некорректно, поэтому следует учитывать другие сопутствующие процессы, происходящие при термическом старении материала.

Для оценки возможности прогнозирования величины потери массы при повышенной температуре и, как следствие, прогнозирования сохранения прочностных характеристик определена энергия активации термического старения углепластика в интервале температур от 250 до 320 °C.

Расчет кажущейся энергии активации E_i (кДж/моль), характеризующей скорость процесса старения, проводили с использованием экспоненциальной зависимости Аррениуса, характерной для активационных процессов. Применимость такого метода расчета энергии активации и последующего прогнозирования подробно описана в работах [27, 36–38]:

$$E_i = R \cdot \frac{T_j \cdot T_{j+1}}{T_{j+1} - T_j} \cdot \ln \frac{\tau_{T_j}}{\tau_{T_{j+1}}}, \quad (1)$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T_j и T_{j+1} – температуры испытаний, К; τ_{T_j} и $\tau_{T_{j+1}}$ – продолжительность испытаний до достижения соответствующего показателя X_i при температурах T_j и T_{j+1} ; $j = 1, 2, \dots, (n-1)$; n – число всех членов последовательности.

Среднее расчетное значение энергии активации, полученное по формуле (1) с использованием данных табл. 5, составляет 95 кДж/моль, однако энергия активации не является константой полимера, зависит от ряда факторов (например, условий испытания, вида образца и т. п.) и не является постоянной величиной.

С применением полученного значения E_i выполнен обратный расчет ожидаемой продолжительности потери массы углепластиком при температуре термического старения 280 °С, находящейся внутри рассматриваемого диапазона:

$$\ln \tau_{T_j} = \frac{E_i \cdot (T_{j+1} - T_j)}{R \cdot T_j \cdot T_{j+1}} + \ln \tau_{T_{j+1}}. \quad (2)$$

Рассмотрены диапазоны потери массы от 0 до 2 % (наиболее характерный диапазон на начальных стадиях термического старения для всех рассматриваемых температур, что согласуется с зарубежными исследованиями полиимидных материалов [26, 39]), а также от 0 до 5 %.

На рис. 7 представлены экспериментальные и расчетные кривые потери массы при термическом старении при температуре 280 °С, а также расчетная кривая прогнозируемой потери массы в процессе термического старения при температуре 300 °С.

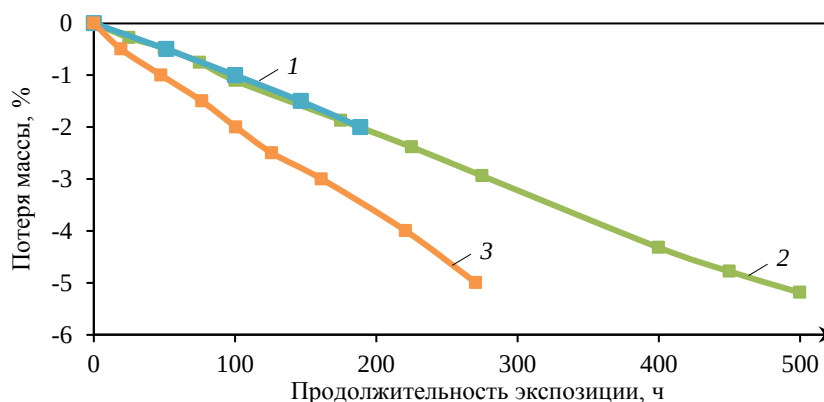


Рис. 7. Расчетные (кривые 1 и 3) и экспериментальные (кривая 2) данные по потере массы углепластика ВКУ-61 при термическом старении при температуре 280 (кривые 1 и 2) и 300 °С (кривая 3)

Установлено, что отклонение фактически полученного результата от расчетного составляет 3–8 %, что свидетельствует о применимости зависимости Аррениуса для определения прогнозируемой потери массы углепластика при термическом старении.

Оценку влияния термостарения на температуру стеклования углепластика проводили на образцах, выдержанных в наиболее жестком температурном режиме – при 320 °С. На рис. 8 приведены термограммы углепластика ВКУ-61 в исходном состоянии, а также после 50 и 200 ч термостарения при температуре 320 °С.

Из данных, приведенных на рис. 8, видно, что даже после 200 ч термостарения при 320 °С температура стеклования, увеличившаяся до 377 °С после 50 ч экспозиции (кривая 2), составляет 373 °С (кривая 3), что согласуется с данными по температуре стеклования аналогичных зарубежных полиимидных связующих. Например, данный параметр полиимидного связующего MVK-10® после термоокислительного старения при температуре 260 °С в течение 1000 ч [19] находится на уровне 310 °С, тогда как температура стеклования исходного связующего составляет 305 °С.

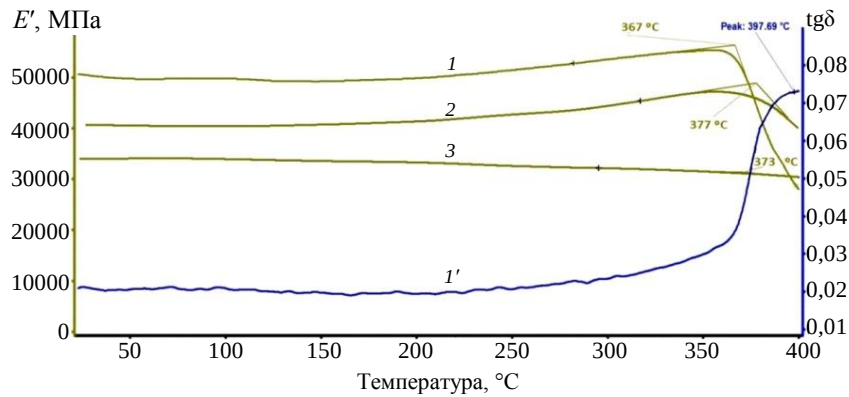


Рис. 8. Результаты динамического механического анализа образцов углепластика ВКУ-61 в исходном состоянии (кривые 1 и 1'), а также после 50 (кривая 2) и 200 ч (кривая 3) термического старения при температуре 320 °C

Для оценки влияния термического старения на морфологию поверхности и структуру углепластика проведена планарная съемка в режиме конфокального лазерного сканирования, по результатам которой получены фотографии и трехмерные топографические модели поверхности образцов. Результаты исследований приведены на рис. 9, 10 и в табл. 6. На трехмерных моделях поверхности углепластика ВКУ-61 замеры перепады высот ее элементов в пределах поля зрения (табл. 6).

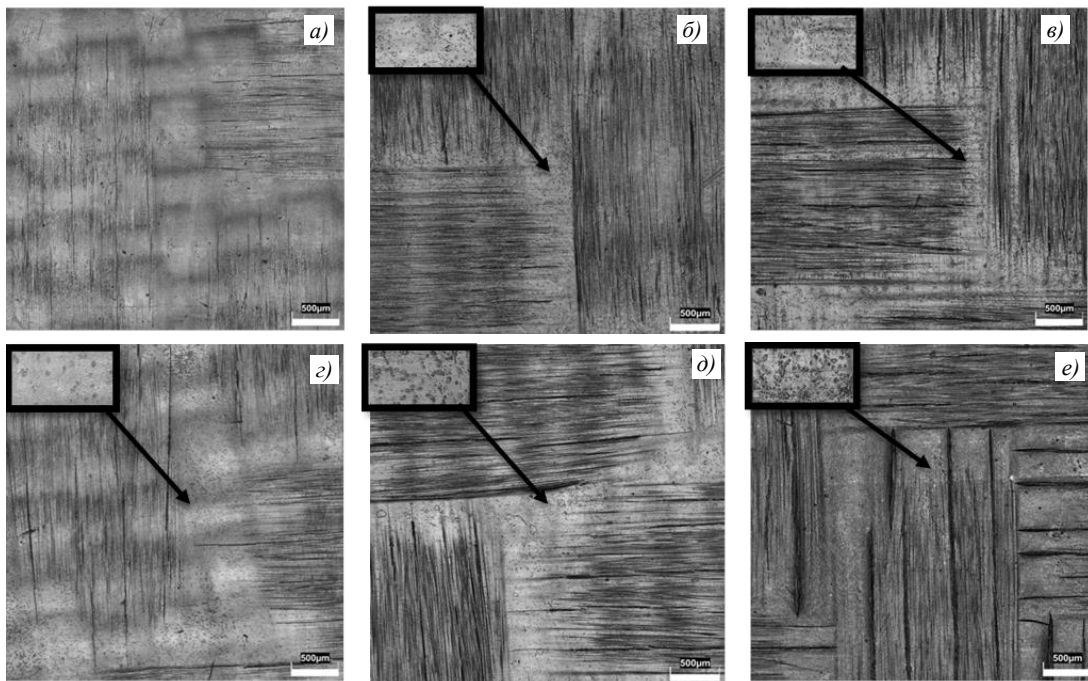


Рис. 9. Фотографии микроструктуры ($\times 100$) поверхности образцов углепластика ВКУ-61 в исходном состоянии (а), а также после термического старения при температуре 280 °C в течение 250 (б) и 500 ч (в) и при 320 °C в течение 50 (г), 100 (д) и 200 ч (е) (в верхнем левом углу приведен участок поверхности с увеличением до $\times 200$)

Из представленных данных видно, что на поверхности образца в исходном состоянии (рис. 9, а), который не подвергался термическому старению, наблюдается полупрозрачный слой связующего, равномерно покрывающий волокна, а также отмечается

сглаживание рельефа поверхности (рис. 10, *а*). Перепад высот ее элементов в пределах поля зрения не превышает 22 мкм.

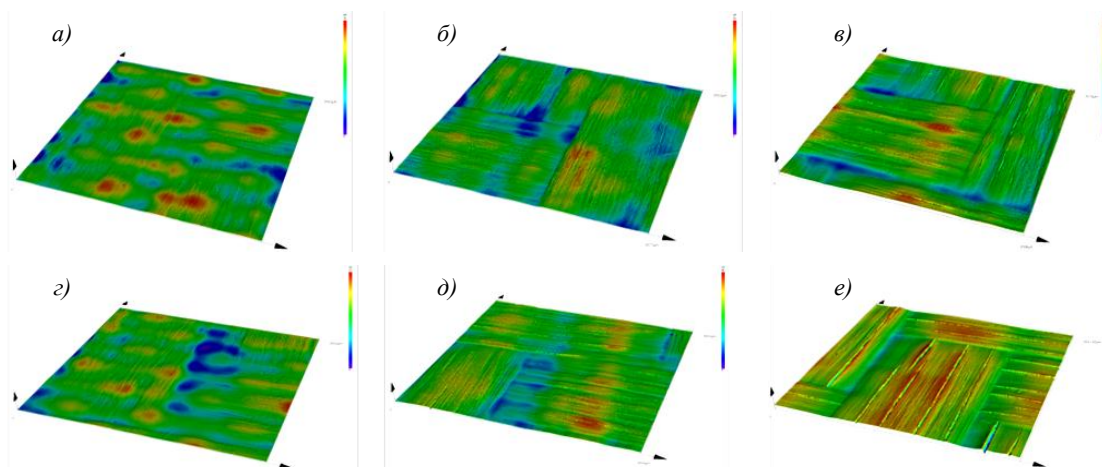


Рис. 10. Трехмерные модели поверхностей образцов углепластика ВКУ-61 в топографической цветовой кодировке в исходном состоянии (*а*), а также после термического старения при температуре 280 °С в течение 250 (*б*) и 500 ч (*в*) и при 320 °С в течение 50 (*г*), 100 (*д*) и 200 ч (*е*)

Таблица 6

Перепады высот элементов на трехмерных моделях поверхности углепластика ВКУ-61

Условия термического старения		Площадь поля зрения, мкм	Перепад высот, мкм (мм)
температура, °С	продолжительность, ч		
В исходном состоянии		3581×3582	22 (0,022)
280	250	3577×3582	32 (0,032)
	500	3584×3579	61 (0,061)
320	50	3582×3582	27 (0,027)
	100	3583×3582	48 (0,048)
	200	3584×3581	100 (0,100)

Поверхность образца углепластика после 250 ч термического старения при температуре 280 °С (рис. 9, *б*) отличается от поверхности образца в исходном состоянии. Слой связующего на поверхности выступающего рельефа волокон истончен, но присутствует в местах пересечения нитей. На отдельных участках связующего наблюдается небольшая эрозия. Поверхность данного образца (рис. 10, *б*) характеризуется наличием участков с гладким рельефом, перепад высот ее элементов в пределах поля зрения несколько увеличен по сравнению с образцом в исходном состоянии, но не превышает 32 мкм. Потеря массы при этом составляет 2,75 %.

Поверхность образца углепластика после 500 ч термического старения при температуре 280 °С (рис. 9, *в*) значительно отличается от поверхности образца в исходном состоянии. На поверхности выступающего рельефа волокон связующее практически отсутствует, а оставшееся связующее в межволоконном и межнитевом пространстве существенно деградировано: отчетливо видна эрозия связующего, вызванная термоокислительной деструкцией при длительном воздействии температуры 280 °С.

Поверхность данного образца (рис. 10, *в*) характеризуется наличием как участков с гладким рельефом, так и зон с параллельными неровностями. Перепад высот элементов поверхности в пределах поля зрения почти в 3 раза увеличен по сравнению с образцом в исходном состоянии и составляет 61 мкм. Потеря массы при этом составляет 5,05 %.

Еще нагляднее выглядит изменение состояния поверхности образцов углепластика после термического старения при температуре 320 °С. После 50 ч экспозиции (рис. 9, з) ее состояние аналогично состоянию поверхности образца в исходном состоянии, за исключением некоторого уменьшения слоя связующего, что подтверждается небольшим увеличением перепада высот до 27 мкм на трехмерной модели поверхности (рис. 10, з). После 100 ч термического старения при температуре 320 °С потеря массы составляет 3,05 %, а на образце (рис. 9, д) отмечается отсутствие связующего на поверхности волокон и наличие эрозии связующего, вызванной термоокислительной деструкцией при длительном воздействии температуры 320 °С. Рельеф поверхности (рис. 10, д) характеризуется наличием как участков с гладким рельефом, так и зон с параллельными неровностями. Перепад высот элементов поверхности в пределах поля зрения более чем в 2 раза увеличен по сравнению с образцом в исходном состоянии и составляет 48 мкм.

Совсем другую картину можно наблюдать при исследовании образца углепластика после 200 ч термического старения при температуре 320 °С (рис. 9, е): на его поверхности связующее практически полностью отсутствует и хорошо видны моноволокна (из них состоит углеродный жгут), «склеенные» в пучки, между которыми присутствует связующее с предыдущего слоя. Для рельефа поверхности образцов на рис. 10, е характерны выраженные параллельные неровности, образованные при активной деструкции и уносе связующего. Перепад высот элементов поверхности в пределах поля зрения значительно увеличен по сравнению с предыдущими образцами и составляет до 100 мкм.

Заключение

При анализе данных по сохранению прочности и потере массы при термоокислительной деструкции в процессе термического старения, а также исследовании микроструктуры термостаренных углепластиков видно, что на термостойкость материала влияет не только температура экспозиции, но и ее продолжительность. Проведенные исследования позволяют определить допустимые условия эксплуатации углепластика. По результатам испытаний предлагается рекомендовать углепластик ВКУ-61 для эксплуатации при температуре до 280 °С в течение не более 250 ч, а при температуре до 320 °С – не более 100 ч.

Рассчитанная энергия активации позволит в дальнейшем прогнозировать потерю массы в процессе термического старения как при разных температурах, так и с различной продолжительностью их воздействия, что в свою очередь позволит предварительно смоделировать, а также существенно сократить продолжительность проведения натуральных исследований.

Список источников

1. Kablov E.N., Startsev V.O. The influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials: a review // *Mechanics of Composite Materials*. 2021. Vol. 57. No. 5. P. 565–576.
2. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. Influence of significant factors // *Russian metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020. No. 4. P. 364–372.
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: II. Development of methods for studying the early stages of aging // *Russian metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020. No. 10. P. 1088–1094.
4. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
5. Абрамова М.Г., Луценко А.Н., Варченко Е.А. Об особенностях подтверждения соответствия климатической стойкости материалов авиационного назначения на всех этапах жизненного цикла (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 1 (58). С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.

6. Курс М.Г., Николаев Е.В., Абрамов Д.В. Натурно-ускоренные испытания металлических и неметаллических материалов: ключевые факторы и специализированные стенды // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 1 (54). С. 66–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73.
7. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
8. Перов Н.С., Гуляев А.И. О необходимости учета эволюции структуры полимерных композиционных материалов с микрогетерогенной матрицей при прогнозировании срока их службы // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 1 (46). С. 75–85. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-75-85.
9. Гуляев А.И., Медведев П.Н., Сбитнева С.В., Петров А.А. Экспериментальное исследование по оценке адгезионной прочности «волоконно–матрица» в углепластиках на основе эпоксидного связующего, модифицированного полисульфоном // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-4-80-86.
10. Григоренко В.Б., Морозова Л.В. Применение растровой электронной микроскопии для изучения начальных стадий разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
11. Раскутин А.Е. Термостойкие углепластики для конструкций авиационной техники, эксплуатирующихся при температурах до 400 °С: дис. ... канд. техн. наук. М., 2007. 166 с.
12. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
13. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 416 с.
14. Жаринов М.А., Шимкин А.А., Ахмадиева К.Р., Зеленина И.В. Особенности и свойства расплавного полиимидного связующего полимеризационного типа // *Труды ВИАМ*. 2018. № 12 (72). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.09.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
15. Wilson D. PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review // *British Polymer Journal*. 1988. No. 20. P. 405–416.
16. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. Quality control developments for graphite/PMR-15 polyimide composites materials. NASA, 1979. 181 p.
17. Avimid® R Polyimide Composite. Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. URL: <https://matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=3dcb6c37bd39469c8e92b27045a13ea4> (дата обращения: 01.12.2022).
18. CYCOM® 2237 Polyimide Resin System. Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. URL: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-2237> (дата обращения: 01.12.2022).
19. MVK-10. RTM Polyimide. Product description // Maverick Corp. URL: http://www.maverickcorp.com/_CE/pagecontent/Documents/MVK-10.pdf (дата обращения: 01.12.2022).
20. MVK-14 FREEFORM®. High temperature polyimide // Maverick Corp. URL: <http://www.maverickcorp.com/high-temperature-resins/material-options-high/mvk-14-freeform/> (дата обращения: 01.12.2022).
21. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization // *Journal of Composite Materials*. 2018. Vol. 52. No. 2. P. 261–274.
22. High temperature composite materials // UBE Industries Ltd. 2007. URL: <https://pdf4pro.com/amp/view/high-temperature-composite-materials-upilex-5a5302.html> (дата обращения: 01.12.2022).
23. Aerospace. Advance Composite Materials Selector Guide // Toray Advanced Composites. URL: https://www.toraytac.com/media/ca3eea73-6961-4ea8-adc7-5d1b861684f6/Bxgrfg/TAC/Documents/Selector%20Guides/Toray_Advanced_Composite_Material_Portfolio_Selector_Guide.pdf (дата обращения: 01.12.2022).

24. Bowles K.J., Roberts G.D., Kamvouris J.E. Long-term isothermal aging effects on carbon fabric-reinforced PMR-15 composites: compression strength. Washington: NASA, 1996. 17 p.
25. Bowles K.J. Thermo-Oxidative Stability Studies of Celion 6000/PMR-15 Unidirectional Composites, PMR-15, and Celion 6000 Fiber // *Journal of Composite Materials*. 1988. Vol. 22. No. 10. P. 966–985.
26. Back C.A. Effects of prior aging on the creep response of carbon fiber reinforced PMR-15 neat resin at 288 °C in an air environment: Thesis. Air Force Institute of Technology, USA, 2007. 124 p.
27. Bowles K.J., Tsuji L., Kamvouris J., Roberts G.D. Long-Term Isothermal Aging Effects on Weight Loss, Compression Properties, and Dimensions of T650-35 Fabric-Reinforced PMR-15 Composites-Data. Washington: NASA, Glenn Research Center Cleveland, 2003. 65 p.
28. Chuang K.C., Bowles K.J., Papadoulos D. et al. A high Tg PMR polyimide composites (DMBZ-15) // *Journal of Advanced Materials*. 2001. Vol. 33. No. 4. P. 33–38.
29. Chuang K. Development of DMBZ-15 high-glass-transition-temperature polyimides as PMR-15 replacements given R&D 100 awards // *Research and technology*. Washington: NASA, 2003. P. 27–28.
30. Connell J.W., Smith J.G. (Jr.), Hergenrother P.M., Criss J.M. High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330. URL: <https://www.cs.odu.edu/~mln/ltrs-pdfs/NASA-2003-35sampe-jwc.pdf> (дата обращения: 01.12.2022).
31. Avimid® RB Polyimide Composite. Technical Data Sheet // Cytec engineered materials. 2012. AECM-00052. URL: <https://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=d3d9f6997a2145d087bfc9342a8ee61b> (дата обращения: 01.12.2022).
32. Shoepner G.A., Tandon G.P., Ripberger E.R. Anisotropic oxidation and weight loss in PMR-15 composites // *Composites: Part A*. 2007. Vol. 38. P. 890–904.
33. Ripberger E.R., Tandon G.P., Shoepner G.A. Experimental techniques for characterizing thermo-oxidative behavior in high-temperature polyimide composite // *ResearchGate*. URL: <https://www.researchgate.net/publication/267819653> (дата обращения: 01.12.2022).
34. Tandon G.P., Pochiraju K.V., Shoepner G.A. Thermo-oxidative behavior of high-temperature PMR-15 resin and composites // *Materials Science and Engineering A*. 2008. Vol. 498. P. 150–161.
35. Tandon G.P., Ragland W.R., Shoepner G.A. Using Optical Microscopy to Monitor Anisotropic Oxidation Growth in High-Temperature Polymer Matrix Composites // *Journal of composite materials*. 2009. Vol. 43. No. 05. P. 583–603.
36. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 381 с.
37. Валева Е.О., Старцев В.О., Зеленина И.В. Термическое старение, деградация поверхности и влагоперенос в углепластике марки ВКУ-38ТР // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6–7 (89). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-118-128.
38. Валева Е.О. Влияние тепловлажностного воздействия на свойства термостойких полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильной матрицы: дис. ... канд. техн. наук. М.: МАИ, 2018. 130 с.
39. Cavano P.J., Winters W.E. Fiber reinforced PMR polyimide composites. Washington: NASA Lewis Researcher Center, 1978. 105 p.

References

1. Kablov E.N., Startsev V.O. The influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials: a review. *Mechanics of Composite Materials*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 565–576.
2. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. Influence of significant factors. *Russian metallurgy (Metally)*, 2020, vol. 2020, no. 4, pp. 364–372.
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: II. Development of methods for studying the early stages of aging. *Russian metallurgy (Metally)*, 2020, vol. 2020, no. 10, pp. 1088–1094.
4. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.

5. Abramova M.G., Lutsenko A.N., Varchenko E.A. Concerning the aspects of validation of climate resistance of airborne materials at all life cycle stages (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-86-94.
6. Kurs M.G., Nikolayev E.V., Abramov D.V. Full-scale and accelerated tests of metallic and non-metallic materials: key factors and specialized stands. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 66–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73.
7. Laptev A.B., Nikolayev E.V., Kolpachkov E.D. Thermodynamic characteristics of aging of polymeric composite materials under conditions of real exploitation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 80–88. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-80-88.
8. Perov NS, Gulyaev A.I. About the importance of structure evolution control of polymer composite materials with the microheterogeneous matrix for service life forecasting. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 1 (46), pp. 75–85. DOI: 10.18577 / 2071-9140-2017-0-1-75-85.
9. Gulyaev A.I., Medvedev P.N., Sbitneva S.V., Petrov A.A. Experimental research of «fiber–matrix» adhesion strength in carbon fiber epoxy/polysulphone composite. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-80-86.
10. Grigorenko V.B., Morozova L.V. Application of the scanning electron microscopy for studying of initial destruction stages. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
11. Raskutin A.E. *Heat-resistant carbon plastics for aircraft structures operating at temperatures up to 400 °C*: thesis, Cand.Sc. ... cand. tech. Sciences. Moscow, 2007, 166 p.
12. Mikhailin Yu.A. *Heat-resistant polymers and polymeric materials*. St. Petersburg: Professiya, 2006, 624 p.
13. Mikhailin Yu.A. *Heat, thermal and fire resistance of polymeric materials*. St. Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii, 2011, 416 p.
14. Zharinov M.A., Shimkin A.A., Akhmediyeva K.R., Zelenina I.V. Features and properties of solvent-free PMR-type polyimide resin. *Trudy VIAM*, 2018, no. 12 (72), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-46-53.
15. Wilson D. PMR-15 Processing, Properties and Problems – a Review. *British Polymer Journal*, 1988, no. 20, pp. 405–416.
16. Sheppard C.H., Hoggatt J.T., Symonds W.A. *Quality control developments for graphite/PMR-15 polyimide composites materials*. NASA, 1979, 181 p.
17. Avimid®R Polyimide Composite. *Technical Data Sheet*. Available at: <https://matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=3dcb6c37bd39469c8e92b27045a13ea4> (accessed: December 01, 2022).
18. CYCOM® 2237 Polyimide Resin System. *Technical Data Sheet*. Available at: <https://www.solvay.com/en/product/cycom-2237> (accessed: December 01, 2022).
19. MVK-10. RTM Polyimide. *Product description*. Available at: http://www.maverickcorp.com/_CE/pagecontent/Documents/MVK-10.pdf (accessed: December 01, 2022).
20. MVK-14 FREEFORM®. *High temperature polyimide*. Available at: <http://www.maverickcorp.com/high-temperature-resins/material-options-high/mvk-14-freeform/> (accessed: December 01, 2022).
21. Tsampas S., Fernberg P., Joffe R. Development of novel high Tg polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterization. *Journal of Composite Materials*. 2018, vol. 52, no. 2, pp. 261–274.
22. *High temperature composite materials*. Available at: <https://pdf4pro.com/amp/view/high-temperature-composite-materials-upilex-5a5302.html> (accessed: December 01, 2022).
23. *Aerospace. Advance Composite Materials Selector Guide*. Available at: https://www.toraytac.com/media/ca3eea73-6961-4ea8-adc7-5d1b861684f6/Bxgrfg/TAC/Documents/Selector%20Guides/Toray_Advanced_Composite_Material_Portfolio_Selector_Guide.pdf (accessed: December 01, 2022).
24. Bowles K.J., Roberts G.D., Kamvouris J.E. *Long-term isothermal aging effects on carbon fabric-reinforced PMR-15 composites: compression strength*. Washington: NASA, 1996, 17 p.

25. Bowles K.J. Thermo-Oxidative Stability Studies of Celion 6000/PMR-15 Unidirectional Composites, PMR-15, and Celion 6000 Fiber. *Journal of Composite Materials*, 1988, vol. 22, no. 10, pp. 966–985.
26. Back C.A. *Effects of prior aging on the creep response of carbon fiber reinforced PMR-15 neat resin at 288 °C in an air environment*: Thesis. Air Force Institute of Technology, USA, 2007, 124 p.
27. Bowles K.J., Tsuji L., Kamvouris J., Roberts G.D. *Long-Term Isothermal Aging Effects on Weight Loss, Compression Properties, and Dimensions of T650-35 Fabric-Reinforced PMR-15 Composites-Data*. Washington: NASA, Glenn Research Center Cleveland, 2003, 65 p.
28. Chuang K.C., Bowles K.J., Papadoulos D. et al. A high Tg PMR polyimide composites (DMBZ-15). *Journal of Advanced Materials*, 2001, vol. 33, no. 4, pp. 33–38.
29. Chuang K. Development of DMBZ-15 high-glass-transition-temperature polyimides as PMR-15 replacements given R&D 100 awards. *Research and technology*. Washington: NASA, 2003, pp. 27–28.
30. Connell J.W., Smith J.G. (Jr.), Hergenrother P.M., Criss J.M. High Temperature Transfer Molding Resins: Status of PETI-298 and PETI-330. Available at: <https://www.cs.odu.edu/~mln/ltrs-pdfs/NASA-2003-35sampe-jwc.pdf> (accessed: December 01, 2022).
31. Avimid®RB Polyimide Composite. Technical Data Sheet. Cytec engineered materials. 2012. AECM-00052. Available at: <https://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=d3d9f6997a2145d087bfc9342a8ee61b> (accessed: December 01, 2022).
32. Shoepner G.A., Tandon G.P., Ripberger E.R. Anisotropic oxidation and weight loss in PMR-15 composites. *Composites: Part A*, 2007, vol. 38, pp. 890–904.
33. Ripberger E.R., Tandon G.P., Shoepner G.A. *Experimental techniques for characterizing thermo-oxidative behavior in high-temperature polyimide composite*. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/267819653> (accessed: December 01, 2022).
34. Tandon G.P., Pochiraju K.V., Shoepner G.A. Thermo-oxidative behavior of high-temperature PMR-15 resin and composites. *Materials Science and Engineering A*, 2008, vol. 498, pp. 150–161.
35. Tandon G.P., Ragland W.R., Shoepner G.A. Using Optical Microscopy to Monitor Anisotropic Oxidation Growth in High-Temperature Polymer Matrix Composites. *Journal of composite materials*, 2009, vol. 43, no. 05, pp. 583–603.
36. Korshak V.V. *Heat resistant polymers*. Moscow: Nauka, 1969, 381 p.
37. Valevin E.O., Startsev V.O., Zelenina I.V. Thermal aging, surface degradation and water transfer in carbon fiber reinforced plastic VKU-38TR. *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 01, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-118-128.
38. Valevin E.O. *Influence of heat and moisture exposure on the properties of heat-resistant polymer composite materials based on a phthalonitrile matrix*: thesis, Cand. tech. Sciences. Moscow: MAI, 2018, 130 p.
39. Cavano P.J., Winters W.E. *Fiber reinforced PMR polyimide composites*. Washington: NASA Lewis Researcher Center, 1978, 105 p.

Информация об авторах

Валуева Мария Игоревна, старший научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Зеленина Ирина Викторовна, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Начаркина Анастасия Витальевна, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Гуляев Артем Игоревич, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Maria I. Valueva, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Irina V. Zelenina, Leading Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia V. Nacharkina, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Artem I. Gulyaev, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 20.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 20.03.2023.

The article was submitted 20.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 20.03.2023.

Научная статья

УДК 691.666.1-9

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-63-71

ИССЛЕДОВАНИЕ СИГНАЛОВ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ И МИКРОТВЕРДОСТИ МАТРИЦЫ В ОБРАЗЦАХ ИЗ ОДНОНАПРАВЛЕННОГО УГЛЕПЛАСТИКА

Е.А. Вешкин¹, В.В. Семенычев¹, С.Г. Кирилин¹, С.Е. Истягин¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Образцы из листа углепластика толщиной 1,5 мм с различными режимами отверждения нагружали по схеме консольного изгиба в упругой области. Датчик акустической эмиссии крепили к образцу в зоне максимальных изгибающих моментов, а акустические сигналы, полученные в период нагружения образцов, регистрировали с помощью осциллографа с программным обеспечением. Зарегистрированные сигналы акустической эмиссии анализировали и с учетом значений микротвердости матрицы, полученных при различных режимах формования, строили соответствующие зависимости.

Ключевые слова: углепластик, режимы отверждения, акустическая эмиссия, микроскопические исследования, микротвердость

Для цитирования: Вешкин Е.А., Семенычев В.В., Кирилин С.Г., Истягин С.Е. Исследование сигналов акустической эмиссии и микротвердости матрицы в образцах из однонаправленного углепластика // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-63-71.

Scientific article

INVESTIGATION OF ACOUSTIC EMISSION SIGNALS AND MICROHARDNESS OF THE MATRIX IN THE SAMPLES FROM UNIDIRECTIVE CARBON FIBER

E.A. Veshkin¹, V.V. Semenychev¹, S.G. Kirillin¹, S.E. Istyagin¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Samples of 1.5 mm thick carbon fiber-reinforced plastic sheet with different curing modes were loaded according to the scheme of cantilever bending in the elastic region. The acoustic emission sensor was attached to the specimen in the zone of maximum bending moments, and the acoustic signals obtained during sample loading were recorded using an oscilloscope with software. The recorded acoustic emission signals were analyzed and, taking into account the values of microhardness of the matrix obtained at different molding modes, the corresponding dependences were plotted.

Keywords: carbon fiber-reinforced plastic, curing modes, acoustic emission, microscopic studies, microhardness

For citation: Veshkin E.A., Semenychev V.V., Kirillin S.G., Istyagin S.E. Investigation of acoustic emission signals and matrix microhardness of the matrix in samples from unidirectional carbon fiber. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 06. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-63-71.

Введение

В соответствии с классификацией, описанной в ГОСТ 56542–2015, акустико-эмиссионный контроль – это пассивный ультразвуковой метод [1]. Назначение данного метода – фиксация и анализ упругих и переходных волн, которые появляются в структуре материала вследствие изменения напряженного состояния, деформации конструкции и т. д. Акустическая эмиссия представляет собой возбуждение волн напряжений, вызванных резкой перестройкой молекул в структуре того или иного материала. Классическим источником акустической эмиссии является рост и возникновение дефектов типа несплошностей в процессе деформации материала. Отличие метода акустической эмиссии от распространенных в настоящее время ультразвуковых методов заключается в том, что он является пассивным, а не активным, т. е. источником акустических волн является не отраженный от дефектов различного рода, возбуждаемый передатчиком или бесконтактно импульс, а развивающиеся дефекты внутри материала [2]. Такие дефекты наиболее опасны, так как значительно снижают эксплуатационные характеристики и критичны для конструкций. Особенно это относится к высокоответственным и высоконагруженным деталям, работающим в динамически напряженном состоянии. Учитывая тот факт, что в последнее время широкое распространение получили полимерные композиционные материалы (ПКМ), наполнителями в которых могут быть самые разнообразные волокна и ткани, появились работы, посвященные изучению сигналов акустической эмиссии в образцах из композитов при их аксиальном нагружении [3]. Метод акустической эмиссии основан на анализе измеряемых параметров упругих эмиссионных волн, а также на явлении зарождения и распространения упругих колебаний (акустических волн) в различных процессах. Звуковые волны всегда исходят от источника их возникновения к преобразователям акустической эмиссии, в которых они преобразовываются в электрические сигналы, поступающие в систему для последующей обработки и анализа данных [4].

Очевидно, что в настоящее время не существует оптимального метода неразрушающего контроля (НК) для конструкций и потребностей любого уровня. Метод акустической эмиссии по многим аспектам менее трудозатратный по сравнению с большинством методов НК. Например, при данном методе отсутствует необходимость контроля всей поверхности детали, осуществляется более быстрая локализация развивающихся дефектов с помощью сетки приемных датчиков [5]. Однако метод акустической эмиссии не дает информации о геометрической форме дефектов, а лишь указывает на их развитие и положение в теле детали [6]. В прогрессивные комплексные методики проведения НК деталей и конструкций включены несколько видов или типов методов НК.

Так, метод акустической эмиссии служит для локализации и определения дефектов во всей конструкции, а другие методы НК (ультразвуковые, магнитные, вихретоковые и др.) обеспечивают их точное геометрическое определение [7]. Такое сочетание методов НК устраняет недостатки одиночных методов и способствует сокращению трудоемкости контроля и одновременно увеличению его производительности. Метод акустической эмиссии также успешно применяется для определения остаточного ресурса, ремонтпригодности и общего износа деталей и конструкций, так как позволяет определить – в каких местах возникли дефекты в процессе эксплуатации изделия. Это способствует совершенствованию процесса изготовления материалов нового поколения для конкретных деталей и интегральных конструкций ответственного назначения, в том числе металлических [8–11].

Анализ свойств новейших материалов и эффективности использованных наукоемких технологий, как правило, базируется на необходимости проведения научно-технических или физико-механических исследований, отличающихся высокой

информативностью результатов опытных работ [12, 13]. К данным способам изучения материалов можно отнести и такой дифференциальный метод, как оценка микротвердости матрицы композита [14], благодаря чему у экспериментатора появляется возможность извлечь дополнительную информацию об изучаемом предмете. В данной работе применяется склерометрический метод – наноидентирование. Измерение твердости методом склерометрии состоит в измерении геометрических параметров царапин. По сравнению с методами вдавливания, склерометрия подвержена меньшему влиянию упругого восстановления исследуемого материала, а также меньшему влиянию шероховатости и дефектов на поверхности материала за счет усреднения данных при измерении параметров царапин, тем самым повышается информативность и точность результатов.

С помощью параметра микротвердости матрицы ПКМ можно получить информацию о качестве реакции отверждения через оценку значений по толщине композита, в том числе через относительное сравнение при различных температурно-временных режимах изготовления образцов. Микротвердость определяли с помощью четырехгранной пирамиды посредством измерения площади царапины и усилия нагружения. При этом метод акустической эмиссии используется для изучения зависимости комплексных свойств системы матрица/композит при различных режимах изготовления.

Использование подобных структурных способов изучения позволяет оценить не только характеристики материала в какой-либо точке [15], но и их изменение в объеме [16] или при оценке анизотропии свойств [17].

Резюмируя изложенное, необходимо акцентировать внимание на том, что любые новейшие научно-технические разработки для производства деталей или полуфабрикатов [18] всегда требуют многосторонней оценки характеристик полученного материала [19], поэтому использование нескольких способов изучения параметров материала [20], как правило, приводит к получению более объективной информации [21].

Работа осуществлена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Материалы и методы

В качестве объекта исследований изучены образцы из однонаправленного углепластика на основе эпоксидной смолы ВСЭ-1212. Для получения толщины образцов, равной 1,5 мм, использованы семь слоев препрега.

Выбрана схема нагружения образцов в виде консольной балки, исходя из того, что при данном виде нагружения максимальные значения изгибающего момента находятся в месте жесткой заделки образца, где легко крепить акустико-эмиссионную антенну, а также удобно измерять стрелу прогиба. На рис. 1 показана схема нагружения консольного образца номинальной длины 300 мм и ширины 30 мм. Нагрузка на консоли образцов составляла 10 Н.

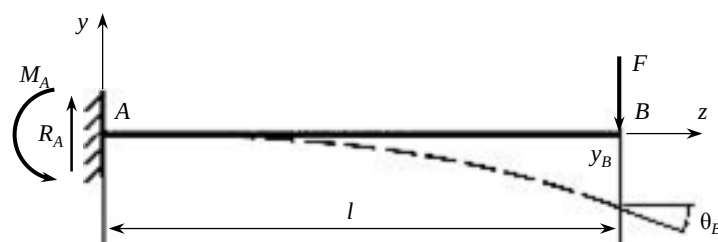


Рис. 1. Схема нагружения образцов

Образцы из однонаправленного углепластика формовали по режимам, указанным в табл. 1, в которой также приведены сведения об измеренных значениях микротвердости матрицы на лицевой поверхности образцов. Результаты измерений представляют собой средние арифметические значения по 15 образцам для каждой партии. За партию приняты образцы, отформованные по одному режиму и вырезанные из одной панели.

Таблица 1

**Режимы формования образцов и микротвердость матрицы
на лицевой поверхности образцов**

Режим формования (номер партии образцов)	135 °С, 2 ч (1)	150 °С, 2 ч (2)	165 °С, 2 ч (3)	180 °С, 2 ч (4)	180 °С, 3 ч (5)
Микротвердость, МПа	435	546	640	744	865

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлена графическая интерпретация сведений, приведенных в табл. 1. Полученная кривая характеризует изменение значений микротвердости матрицы на поверхности образцов углепластика толщиной 1,5 мм, отформованных по различным режимам.

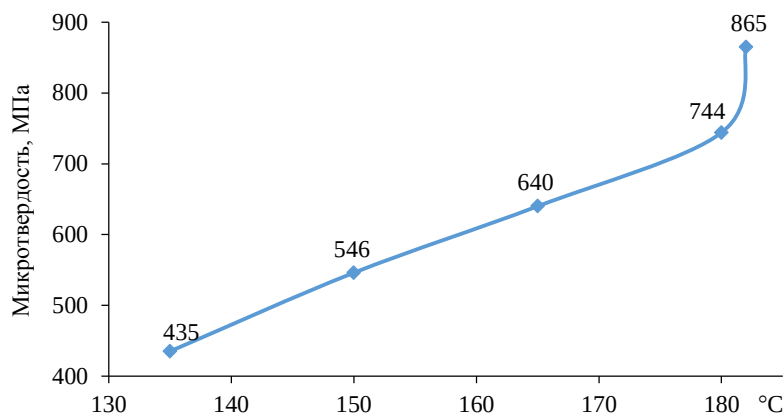


Рис. 2. Зависимость микротвердости от температуры формования

Как видно из представленной на рис. 2 зависимости, значения микротвердости матрицы на лицевой стороне образцов однонаправленного углепластика увеличиваются с ростом температуры формования образцов. Так, минимальной температуре формования, равной 135 °С, соответствует и минимальная микротвердость матрицы, равная 435 МПа, а максимальной температуре и длительности формования (180 °С, 3 ч) соответствует и максимальное значение микротвердости 865 МПа.

На рис. 3 показан график изменения стрелы прогиба однонаправленных образцов из углепластиков при их консольном нагружении в зависимости от значений микротвердости матрицы на лицевой поверхности образцов, где различные значения микротвердости матрицы получены в результате формования образцов при различных температурных режимах. Видно, что с ростом микротвердости матрицы стрела прогиба образца монотонно уменьшается, это, в свою очередь, означает увеличение упруго-прочностных свойств системы матрица/наполнитель. В любом композите баланс упругости и твердости имеет важное значение, но существует некоторое предельное значение микротвердости матрицы (конкретное для каждой системы матрица/наполнитель), после которого стрела прогиба не только перестанет уменьшаться, но и может увеличиваться при определенных нагрузках. В этом случае матрица становится излишне хрупкой и теряет способность эффективно воспринимать и распределять внутренние напряжения при взаимодействии с наполнителем.

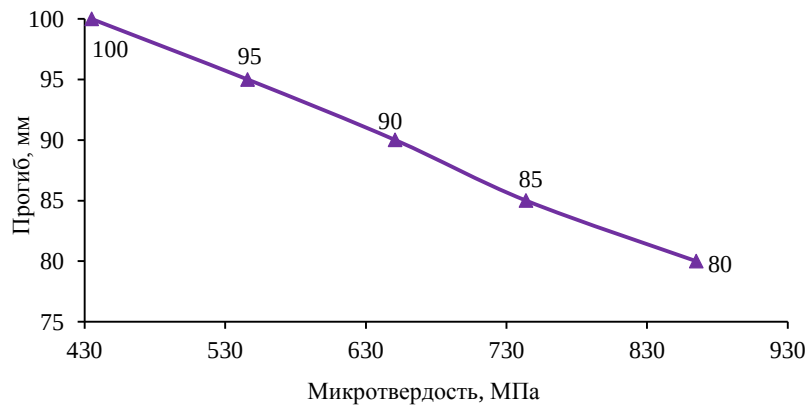


Рис. 3. Зависимость прогиба однонаправленных образцов из углепластиков от микротвердости матрицы на лицевой поверхности

Видно также, что стрела прогиба образцов с повышением микротвердости матрицы плавно снижается со 100 до 80 мм и фактически представляет собой прямую линию.

В качестве примера для образцов, отвержденных при температуре 135 °С в течение 2 ч, на рис. 4 показаны записанные при их деформации сигналы акустической эмиссии. Так, на рис. 4, а показаны частота и длительность сигналов акустической эмиссии, полученные при деформации образцов по методу консольного изгиба. Видно, что частота акустического сигнала составила 184 Гц, а его длительность равна 5450 мкс. На рис. 4, б показана амплитуда сигнала акустической эмиссии, которая составила 0,77 В. На каждой осциллограмме в правом верхнем углу показаны компьютерные данные измеряемых величин, которые включали в сводную таблицу результатов измерения сигналов акустической эмиссии.

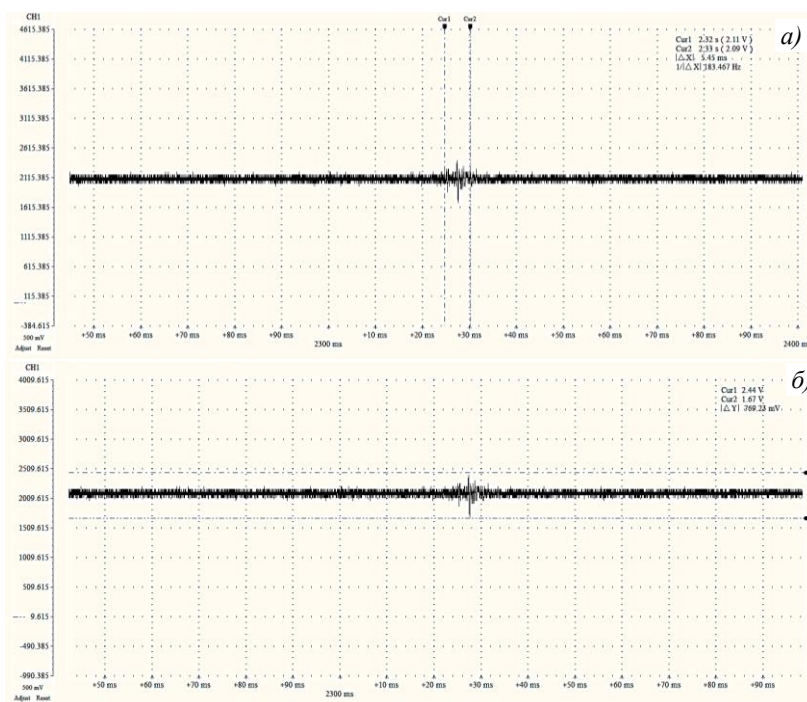


Рис. 4. Частота и длительность (а), а также амплитуда (б) сигналов акустической эмиссии в образце партии 1, отформованной по режиму при 135 °С, 2 ч

Естественно, что в данном случае необязательно приводить все 10 осциллограмм сигналов акустической эмиссии по образцам с каждым режимом формования, а вполне достаточно приведенных примеров, которые полностью характеризуют их вид.

В табл. 2 сведены результаты акустических измерений образцов, отвержденных по приведенным режимам формования.

Таблица 2

Результаты акустических измерений однонаправленных образцов из углепластиков толщиной 1,5 мм

Режим формования	1	2	3	4	5
Амплитуда, В	0,77	1,2	1,96	2,54	2,67
Частота, Гц	184	995	1615	2001	2118
Длительность, мкс	5450	4842	4503	4344	4270

По результатам, приведенным в табл. 1 и 2, построены графические зависимости изменения частоты, амплитуды и длительности акустических сигналов от микротвердости матрицы.

На рис. 5, а показана зависимость частоты акустических сигналов от микротвердости матрицы. Видно, что увеличение микротвердости матрицы приводит к росту частоты акустических сигналов по приведенной графической зависимости. Следует отметить, что рост значений частоты акустических сигналов сначала резко возрастает, а начиная со значений микротвердости порядка 750 МПа резко замедляется. На рис. 5, б показано изменение амплитуды сигналов акустической эмиссии в зависимости от величины микротвердости матрицы. Приведенный график свидетельствует о росте амплитуды сигналов акустической эмиссии с увеличением микротвердости матрицы. Видно, что изменение амплитуды при низких значениях микротвердости происходит быстро, а при высоких значениях замедляется.

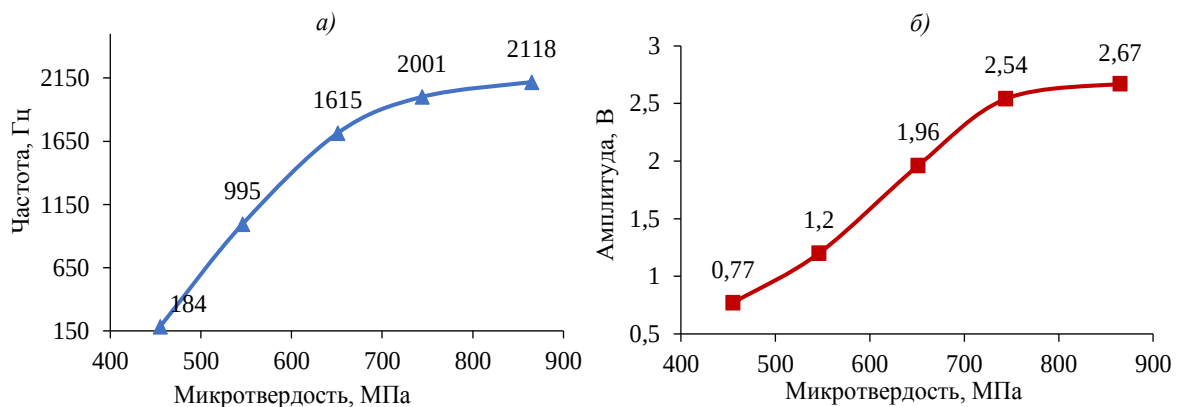


Рис. 5. Зависимость частоты (а) и амплитуды (б) акустических сигналов от микротвердости матрицы

На рис. 6 показана графическая зависимость изменения длительности акустического сигнала от микротвердости матрицы. Видно, что с ростом микротвердости матрицы длительность акустического сигнала при деформации образца снижается, т. е. относительно частоты и амплитуды сигнала акустической эмиссии наблюдается обратная зависимость.

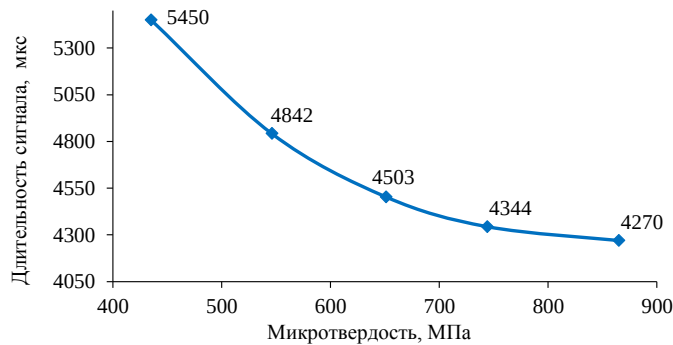


Рис. 6. Изменение длительности акустического сигнала в зависимости от микротвердости матрицы

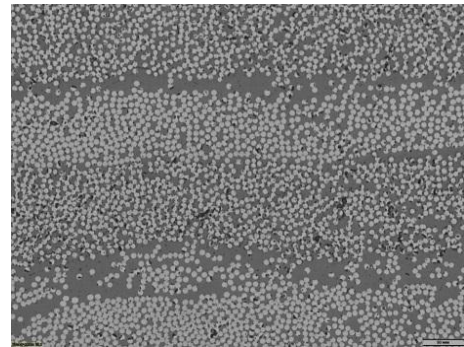


Рис. 7. Типичная структура однонаправленного углепластика

На рис. 7 показана типичная структура (поперечный шлиф), сформированная в однонаправленном углепластике толщиной 1,5 мм. Видно, что все углеродные волокна расположены перпендикулярно к плоскости шлифа; хорошо видны участки, состоящие только из матрицы. При внимательном рассмотрении рис. 7 можно заметить стыковочные зоны углелент наполнителя.

Заключения

Проведен комплекс исследований на 75 образцах из однонаправленного углепластика на основе эпоксидной смолы ВСЭ-1212 толщиной 1,5 мм длиной 300 мм и шириной 30 мм, отформованных при температурах от 135 до 180 °С с временем выдержки от 2 до 3 ч. Исследование позволило сформулировать следующие основные положения образования и распространения сигналов акустической эмиссии при деформации образцов, отвержденных по различным температурно-временным режимам:

- показано, что увеличение температуры формования образцов и длительности воздействия температуры (как в случае с образцами партии 5, где длительность формования в отличие от остальных партий составила 3 ч) ожидаемо приводит к росту значений микротвердости матрицы – с 435 до 865 МПа (98,9 %). Построена зависимость увеличения микротвердости матрицы от роста температуры формования композита;

- исследованы характеристики сигналов акустической эмиссии при деформации образцов по методу консольного изгиба, такие как амплитуда сигнала, его частота и длительность: амплитуда повышается с 0,77 до 2,67 В (346 %), частота – со 184 до 2118 Гц (1151 %). Получены соответствующие осциллограммы, характеризующие их изменения;

- проведенными исследованиями установлено, что измеренные значения амплитуды и частоты сигналов акустической эмиссии возрастают с ростом микротвердости матрицы, при этом длительность акустического сигнала уменьшается с 5450 до 4270 мкс (27,6 %); полученные эмпирические кривые свидетельствуют о неравномерном изменении перечисленных характеристик, которые стремятся к своим асимптотам.

Список источников

1. ГОСТ Р 56542–2019. Контроль неразрушающий. Классификация видов и методов. М.: Стандартинформ, 2019. 10 с.
2. Попов А.А., Баранец А.С., Губанов Д.В., Петухов В.Л. Положительные и отрицательные стороны акустико-эмиссионного способа диагностики при проведении неразрушающего контроля оборудования // Современные научные исследования и инновации. 2016. № 4. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2016/04/67330> (дата обращения: 03.08.2022).
3. Финогенов Г.Н., Риттер Е.Г., Мухутдинов А.Г., Кириллов В.Н. Акустико-эмиссионный метод оценки поврежденности полимерных композитных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1995. № 12. С. 47–49.
4. Носов В.В., Ямилова А.Р. Метод акустической эмиссии. СПб.: Лань, 2017. 304 с.
5. Pollock A. Metals Handbook. 9th ed. ASM International, 1989, vol. 17, pp. 278–294.

6. Чертищев В.Ю. Оценка вероятности обнаружения дефектов акустическими методами в зависимости от их размера в конструкциях из ПКМ для выходных данных контроля в виде бинарных величин // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 3 (52). С. 65–79. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-65-79.
7. Мурашов В.В. Исследование и совершенствование акустических низкочастотных методов контроля изделий из слоистых пластиков и многослойных клееных конструкций // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 4 (53). С. 87–93. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-87-93.
8. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
9. 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.
10. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексашин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ*. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 04.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
11. Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Ким М.А., Бабин А.Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № S. С. 260–265.
12. Григоренко В.Б., Морозова Л.В. Применение растровой электронной микроскопии для изучения начальных стадий разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 77–87. DOI: 10.18577/2307-9140-2018-0-1-77-87.
13. Курицына А.Д. Применение метода микротвердости для определения некоторых свойств полимерных материалов // *Методы испытания на микротвердость*. М.: Наука, 1965. С. 255–260.
14. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Изд-во стандартов, 1993. 35 с.
15. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Исследование микротвердости и склерометрических характеристик связующего УП-2227Н, отвержденного при различных режимах // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1. С. 39–45. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-39-45.
16. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е.В. Закономерности изменения микротвердости в объеме связующего ЭДТ-69Н, отвержденного при различных температурах // *Физика и химия обработки материалов*. 2020. № 4. С. 65–71. DOI: 10.30791/0015-3214-2020-4-65-71.
17. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Семенычев В.В., Крашенинникова Е. В. Закономерности проявления анизотропии свойств в трех взаимно перпендикулярных сечениях стеклоуглепластика // *Пластические массы*. 2020. № 5–6. С. 15–19.
18. Платонов А.А., Коган Д.И., Душин М.И. Изготовление трехмерноразмерных ПКМ методом пропитки пленочным связующим // *Пластические массы*. 2013. № 6. С. 56–61.
19. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 128 с.
20. Кенуй М.Г. Быстрые статистические вычисления. Упрощенные методы оценивания и проверки: справочник. М.: Статистика, 1979. 69 с.
21. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение. М.: Машиностроение, 1967. 391 с.

References

1. State Standard R 56542–2019. *The control is non-destructive. Classification of types and methods*. Moscow: Standartinform, 2019, 10 p.
2. Popov A.A., Baranets A.S., Gubanov D.V., Petukhov V.L. Positive and negative aspects of the acoustic emission method of diagnostics during non-destructive testing of equipment. *Modern scientific research and innovation*, 2016, no. 4. Available at: <https://web.snauka.ru/issues/2016/04/67330> (accessed: August 03, 2022).
3. Finogenov G.N., Ritter E.G., Mukhutdinov A.G., Kirillov V.N. Acoustic-emission method for assessing the damage of polymer composite materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 1995, no. 12, pp. 47–49.
4. Nosov V.V., Yamilova A.R. *Acoustic emission method*. St. Petersburg: Lan, 2017, 304 p.
5. Pollock A. *Metals Handbook*. 9th ed. ASM International, 1989, vol. 17, pp. 278–294.

6. Chertishchev V.Yu. The estimation of the probability of defects detection by the acoustic methods, depending on their size in constructions from PCM for output control data in the form of binary. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 3, pp. 65–79. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-65-79.
7. Murashov V.V. Research and improvement of acoustic low-frequency control methods of products from layered plastics and multilayered glued of constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 4 (53), pp. 87–93. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-4-87-93.
8. Raskutin A.E. Russian polymer composite materials of new generation, their exploitation and implementation in advanced developed constructions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 349–367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.
9. Grashchenkov D.V. Strategy of development of non-metallic materials, metal composite materials and heat-shielding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
10. Kablov E.N., Valueva M.I., I.V. Zelenina, Khmelnitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 04, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
11. Muhametov R.R., Ahmadiyeva K.R., Kim M.A., Babin A.N. Melt binding for perspective methods of production of PCM of new generation. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. S, pp. 260–265.
12. Grigorenko V.B., Morozova L.V. Application of the scanning electron microscopy for studying of initial destruction stages. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 77–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-77-87.
13. Kuritsyna A.D. Application of the microhardness method to determine some properties of polymeric materials. *Metody ispytaniya na mikrotverdest*. Moscow: Nauka, 1965, pp. 255–260.
14. State Standard 9450–76. *Measurement of microhardness by indentation of diamond tips*. Moscow: Publishing house of standards, 1993, 35 p.
15. Veshkin E.A., Postnov V.I., Semenychev V.V., Krashenninnikova E.V. Research of microhardness and sclero-metric characteristics of the binding UP-2227N, cured by different regimes. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 1 (50), pp. 39–45. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-39-45.
16. Veshkin E.A., Postnov V.I., Semenychev V.V., Krashenninnikova E.V. Patterns of changes in microhardness in the volume of the binder EDT-69N, cured at different temperatures. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2020, no. 4, pp. 65–71. DOI: 10.30791/0015-3214-2020-4-65-71.
17. Veshkin E.A., Postnov V.I., Semenychev V.V., Krashenninnikova E.V. Patterns of the manifestation of anisotropy of properties in three mutually perpendicular sections of glass-carbon plastic. *Plasticheskiye massy*, 2020, no. 5–6, pp. 15–19.
18. Platonov A.A., Kogan D.I., Dushin M.I. Production of three-dimensional PCM by the method of impregnation with a film binder. *Plasticheskiye massy*, 2013, no. 6, pp. 56–61.
19. Tager A.A. *Physico-chemistry of polymers*. Moscow: Scientific world, 2007, 128 p.
20. Kenuy M.G. *Fast statistical calculations. Simplified assessment and verification methods: a handbook*. Moscow: Statistika, 1979, 69 p.
21. Vulf B.K., Romadin K.P. *Aviation materials science*. Moscow: Mashinostroenie, 1967, 391 p.

Информация об авторах

Вешкин Евгений Алексеевич, начальник филиала УНТЦ, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Семенов Валентин Владимирович, главный научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кирилин Сергей Геннадьевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Истягин Сергей Евгеньевич, инженер-технолог 3 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Evgeny A. Veshkin, Head of USTC, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Valentin V. Semenychev, Chief Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey G. Kirilin, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey E. Istyagin, Third Category Engineer-Technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 12.08.2022; получена после доработки 13.03.2023;
одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.03.2023.
The article was submitted 12.08.2022; received in revised form 13.03.2023;
approved and accepted for publication after reviewing 13.03.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-72-86

НЕКОТОРЫЕ ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПОР В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ (обзор)

А.В. Хрульков¹, Р.Ю. Караваев¹, Н.А. Городилова¹, К.И. Донецкий¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. При изготовлении конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) очень часто образуются дефекты в виде пор. Исследование причин образования пор в композитах началось около полувека назад и до сих пор является актуальным. Это связано с трудностями предотвращения их образования при современных технологиях изготовления ПКМ, таких как безавтоклавное формование и изготовление деталей повышенной сложности, а также из-за повышенной вязкости модифицированных смол. Для того чтобы устранить дефекты в виде пор, возникающих при производстве, необходимо провести поиск пути правильного выбора параметров переработки.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, поры, автоклавное формование, вакуумное формование

Для цитирования: Хрульков А.В., Караваев Р.Ю., Городилова Н.А., Донецкий К.И. Некоторые причины образования пор в полимерных композиционных материалах (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-72-86.

Scientific article

SOME CAUSES OF VOIDS FORMATION IN POLYMER COMPOSITE MATERIALS (review)

A.V. Hrulkov¹, R.Yu. Karavaev¹, N.A. Gorodilova¹, K.I. Donetskiy¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. In the manufacture of structures from polymer composite materials (PCM), defects in the form of pores are very often formed. The study of the causes of pore formation in composites began about half a century ago and is still relevant. This is due to the difficulty of preventing their formation with modern PCM manufacturing technologies, such as non-autoclave molding and the manufacture of parts of increased complexity, as well as due to the increased viscosity of the modified resins. To eliminate defects in the form of the time arising by production, it is necessary to carry out search of way of right choice of parameters of processing.

Keywords: polymer composite material, pores, autoclave molding, vacuum molding

For citation: Hrulkov A.V., Karavaev R.Yu., Gorodilova N.A., Donetskiy K.I. Some causes of voids formation in polymer composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-72-86.

Введение

Объем рынка композитов в 2021 г. составил 12,92 млн тонн [1]. По оценкам экспертов, объем мирового рынка композитов вырастет в среднем на 3,67 % в год и достигнет к 2029 г. 17,24 млн тонн (рис. 1).



Основные фирмы-производители

Teijin Limited	Quadrant Group of Companies
Toray Industries	BGF Industries
Owens Corning	FAACC AG
PPG Industries	Premium Aerotec
Huntsman Corporation	Fokker Aerostructures
Hexcel Corporation	COTESA GmbH
Akiet B.V.	



Рис. 1. Глобальный рынок композитов – прогноз до 2029 г. [1]

Показаны основные фирмы-производители композитов и распределение их производства по регионам, а также процентное соотношение термореактивных и термопластичных матриц. В зависимости от конечного использования рынок композитов делится на автомобильную и транспортную, аэрокосмическую и оборонную промышленность, ветроэнергетику, электротехнику и электронику, строительство и инфраструктуру, производство труб и резервуаров, морскую промышленность и другие. Сегмент «Автомобилестроение и транспорт» занимал наибольшую долю рынка, на которую в 2021 г. приходилось 24 %. Производители автомобилей по всему миру ведут поиск легких материалов для транспортных средств, которые могут обеспечить высокую топливную эффективность и соответствовать нормам и правилам, касающимся экологических проблем и низкого уровня выбросов углерода. Кроме того, композиционные материалы широко используются в электромобилях для изготовления различных компонентов и деталей, корпусов аккумуляторов и резервуаров для хранения топлива. Ожидается, что растущий спрос на электромобили также увеличит спрос на композиты в автомобильном и транспортном сегментах в течение прогнозируемого периода.

Возникшие глобальные экологические проблемы, такие как выбросы углерода, глобальное потепление, а также необходимость соблюдения норм контроля загрязнения окружающей среды правительствами стран по всему миру вызовут рост спроса на композиты. Основные компании по производству композитов стимулируют научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, для того чтобы производить недорогие материалы с требуемыми свойствами, что, как ожидается, будет способствовать росту рынка композитов.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Анализ сегментов рынка композитов

В зависимости от типа применяемого волокна композиционные материалы делятся на композиты из стекло- и углеволокон, а также из натурального волокна.

Сегмент стекловолоконных композитов занимал наибольшую долю, на которую в 2021 г. приходилось 62 % рынка. Это объясняется растущим спросом на такие материалы со стороны автомобильной, электротехнической и электронной промышленности, строительства, транспорта и ветроэнергетики. Композиты из стекловолокна обладают повышенными свойствами: высокой прочностью, весовой эффективностью, долговечностью и хорошей устойчивостью к атмосферным воздействиям, что вызывает спрос на продукцию в нескольких приоритетных отраслях конечного использования.

В США основными производителями конструкций из стеклопластиков являются фирмы Owens Corning, Nippon Electric Glass, CPIC и Johns Manville, продукция которых составляет >50 % от общего объема производства композитов в стоимостном выражении. Основными конечными потребителями стекловолокна в США являются транспорт, строительство, сектор труб и резервуаров, на которые приходится 69 % общего потребления.

Ожидается, что сегмент композитов из углеродного волокна продемонстрирует значительный рост (в среднем на 5,9 %) в течение прогнозируемого периода. Как правило, композиты из углеродного волокна содержат атомы углерода, которые связаны друг с другом в виде кристалла, направленного параллельно волокну. Углепластик обладает такими преимуществами, как низкое тепловое расширение, устойчивость к высоким температурам, химическая стойкость и высокая жесткость. Наличие этих свойств будет стимулировать рост рынка композитов в этом сегменте.

Применение таких композитов в аэрокосмической и оборонной промышленности будет увеличиваться самыми быстрыми темпами со среднегодовым ростом 6,73 % в течение прогнозируемого периода. Композиты широко используются при изготовлении внутренних и наружных деталей самолетов, в солнечных панелях космических кораблей и т. д. Такие свойства, как весовая эффективность, безопасность, надежность, малозаметность и отличные аэродинамические характеристики, отвечают требованиям к материалам для производства конструкций в аэрокосмической и оборонной отраслях.

Азиатско-Тихоокеанский регион занимал в 2021 г. долю рынка, на которую приходился 41 %. В настоящее время наблюдается растущий спрос со стороны различных отраслей конечного использования, таких как автомобилестроение и транспорт, аэрокосмическая и оборонная промышленность, электротехника и электроника, строительство и инфраструктура в основных экономиках этого региона (Китай, Япония и Индия).

С целью внедрения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в производство разрабатываются Программы создания новых материалов и технологий [1–4], ведутся комплексные разработки связующих для различных технологий, в том числе безавтоклавных [5–8]. При внедрении конструкций из ПКМ большое внимание уделяется вопросу автоматизации процессов изготовления конструкций из них, освоению цифровых технологий и компьютерному моделированию [9–15]. Для определения влияния эксплуатационных факторов на свойства разработанных материалов проводятся исследования деградации свойств при воздействии повышенной влажности и температуры и других факторов. Проводятся работы по разработке термопластичных материалов для применения в конструкциях из ПКМ [16, 17].

Причины образования пор при изготовлении ПКМ

Образование и рост пор при изготовлении ПКМ неодинаковы для применяемых технологий изготовления из-за различия термодинамических и реологических явлений,

происходящих при этих процессах [18–20]. Например, для технологии LCM (liquid composite molding) широко изучается образование пор при пропитке, тогда как при автоклавном формовании больше внимания уделяется развитию пор в процессе формования. При производственных процессах, таких как безавтоклавная обработка ООА (out-of-autoclave) и автоматическая укладка препрега, образование пор также является предметом изучения.

Следует отметить следующие причины образования пор:

- захват воздуха при изготовлении связующего;
- различная скорость пропитки жгутов и межжгутового пространства;
- выделение летучих продуктов при отверждении полимерной матрицы;
- низкая величина вакуума при инфузии и формовании;
- влияние размеров формируемой заготовки и проницаемости;
- недостаток связующего;
- наличие зон, закрытых для вакуумирования;
- вид препрега.

Формирование пор при изготовлении связующих

Формирование пор происходит при различных технологиях обработки, в том числе при пропитке под давлением (RTM – формование с переносом смолы или пропитка под давлением) и при формовании с помощью вакуума (VARTM – формование с переносом смолы с помощью вакуума) [20]. В этих процессах существует несколько причин образования пор: попадание воздуха в связующее во время его изготовления; попадание влаги из воздуха при подготовке технологического пакета к формованию; недостаточная герметичность технологической сборки при формовании; механическое улавливание воздуха во время течения смолы; газ, образующийся в результате химических реакций во время отверждения; образование пор из растворенных газов в смоле.



Рис. 2 Лабораторный реактор для изготовления расплавных связующих [21] и участок изготовления расплавных связующих [22]

Для исключения попадания воздуха во время изготовления связующего следует применять реакторы с вакуумированием внутренней рабочей полости. Такая технология отрабатывается на лабораторных реакторах, а затем создаются линии для серийного производства связующих (рис. 2).

Образование пор при пропитке

При пропитке наполнителя связующим образование непропитанных участков в основном происходит из-за неоднородной структуры пропитываемой заготовки, что приводит к неравномерной проницаемости потоков внутри жгутов и в межжгутовом пространстве.

Из-за природы ПКМ поры могут формироваться в трех различных видах: микро, мезо и макро. Микропоры образуются между волокнами в жгуте, мезопоры – между жгутами, а макропоры – в большей зоне преформы, которые заметны невооруженным глазом. На рис. 3 представлена схема образования пор при пропитке.

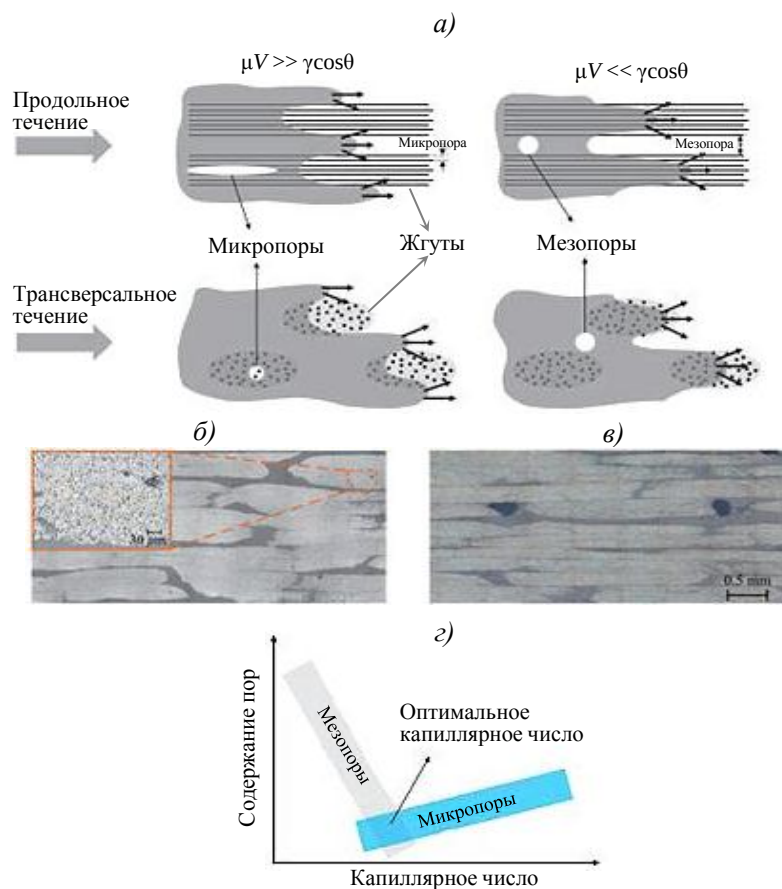


Рис. 3. Схема образования пор при продольном и трансверсальном течении связующего в волокнистой заготовке [22]

Образование пор зависит от скорости течения потока связующего на уровне жгутов и внутри них. Эти потоки сильно связаны и взаимодействуют друг с другом. В научно-технической литературе поры одного масштаба иногда имеют различные обозначения. Например, другое название макропоры – «сухое пятно», мезопоры – «межжгутовые» или «канальные» поры, а для микропор – это «внутрипучковые» или «внутрижгутовые» поры. Более того, мезопоры иногда неправильно называют макропорами.

Если гидродинамический поток быстрый, то мезопоры остаются незаполненными и образуются микропоры. С другой стороны, если преобладает капиллярный поток, то микропоры остаются незаполненными, и между жгутами образуются мезопоры.

Эта зависимость измеряется капиллярным числом (Ca), которое представляет собой безразмерную скорость, т. е. отношение вязкой силы к капиллярной силе.

Пропитка волокон внутри жгутов может быть неполной, что приводит к несмачиванию волокон, потенциально вызывая образование микро- и мезопор. Это характеризуется двумя различными величинами зазоров, которые должны быть заполнены потоком смолы: большие зазоры (мезопоры) между жгутами волокон и

небольшие каналы (микропоры) внутри жгутов между отдельными волокнами (рис. 3, а). Фактически, волокнистую заготовку можно рассматривать как две взаимодействующие и наложенные друг на друга непрерывные пористые среды, одна из которых содержит мезопоры, а другая – микропоры.

Между жгутами гидродинамическая сила вызывает вязкое течение смолы, а между волокнами, благодаря малому диаметру пор, поверхностное натяжение становится значительным, и таким образом впитывающий поток из-за капиллярного давления становится доминирующим фактором, управляющим потоком смолы. В работе [23] предложили модифицированное капиллярное число, учитывающее контактный угол «жидкость–волокно–воздух», вычислять по формуле

$$Ca = \frac{\mu V}{\gamma \cos \theta},$$

где V – макроскопическая скорость смолы; μ – вязкость смолы; γ – поверхностное натяжение смолы; θ – краевой угол смачивания волокна.

Согласно этой формуле, минимизация двойной пористости может быть достигнута путем выбора оптимального значения модифицированного капиллярного числа (рис. 3, з), которое соответствует оптимальной скорости смолы.

Сжатие и растворение пор

После образования пор их размер и форма могут измениться до окончания процесса отверждения. Это может произойти тремя способами: они могут сжиматься, растворяться в смоле или расширяться (рис. 4).

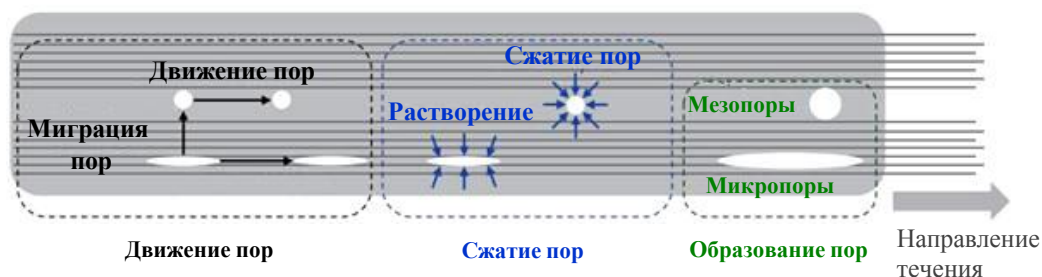


Рис. 4. Три стадии преобразования пор во время пропитки смолой наполнителя [24]

При пропитке происходит образование микро- и мезопор соответственно внутри и между жгутами; сжатие мезопор из-за увеличения давления смолы и микропоры из-за насыщения жгута; движение мезопор в межжгутовых каналах либо движение микропор внутри жгутов или в межжгутовых каналах [24].

При этом процесс преобразование пор может быть трех типов:

- образование пор внутри жгутов, в случае если давление воздуха внутри пор не увеличивается сразу с увеличением давления окружающей смолы, а смола не может проникнуть дальше в жгут, так как микропоры уже сильно уплотнены смолой;

- растворение или рост пор. Молекулы могут мигрировать по границе раздела «пора–смола», при этом происходит растворение газа в смоле за счет диффузии. Причем не только высокое давление, но также низкая исходная концентрация газа в дегазированной смоле улучшает растворение захваченных пор. Однако, если исходная концентрация газа или воды в смоле высокая, то поры будут расти, а не растворяться в смоле. Усадка пор или их расширение за счет диффузии зависит от того, является ли смола ненасыщенным или пересыщенным газом соответственно. При вакуумной

пропитке давление смолы снижается ниже атмосферного, а значит, смола становится пересыщенной газом, и молекулы газа, растворенные в смоле, диффундируют в пору, вызывая расширение пор;

– движение пор вместе с течением смолы. Образовавшиеся поры, выходя в межжгутовые области, движутся при пропитке вместе со смолой.

Помимо оптимизации модифицированного капиллярного числа, существуют другие способы снижения пористости:

- дегазация смолы перед инфузией;
- продолжение подачи смолы в технологический пакет или форму пока связующее будет выходить без воздушных включений;
- сжатие стенок пресс-формы во время впрыска;
- применение постоянного давления после наполнения (давление уплотнения) после впрыска;
- применение двойного мешка;
- применение вибрации к форме и т. д.

Величина проницаемости в зависимости от направления (армирования) по осям

Следует отметить, что скорость и продолжительность пропитки существенно зависят от проницаемости преформы или препрега.

На рис. 5 показаны направления, вдоль которых определялась проницаемость препрега, а в таблице – значения проницаемости для препрегов на основе однонаправленных тканей, равнопрочного и сатинового переплетения [25].

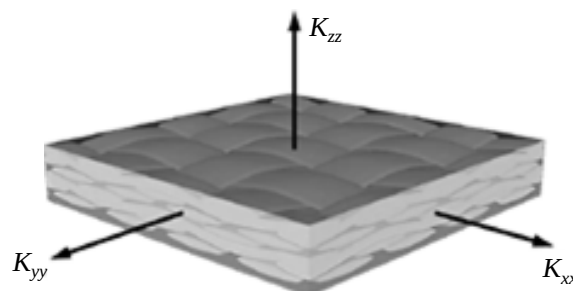


Рис. 5. Направление осей, вдоль которых определяется проницаемость тканей [25]

Проницаемость препрегов на основе однонаправленных и равнопрочных тканей при комнатной температуре

Материал	Проницаемость тканей, м ²		
	K_{xx}	K_{yy}	K_{zz}
Однонаправленный	$1,0 \cdot 10^{-15} \div 1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-19} \div 1,0 \cdot 10^{-18}$	$1,0 \cdot 10^{-19} \div 1,0 \cdot 10^{-18}$
Равнопрочный	$3,8 \cdot 10^{-15} \div 1,1 \cdot 10^{-14}$	$3,8 \cdot 10^{-15} \div 1,1 \cdot 10^{-14}$	$5,0 \cdot 10^{-17} \div 7,8 \cdot 10^{-17}$
Сатинового плетения	$6,0 \cdot 10^{-15} \div 1,1 \cdot 10^{-14}$	$6,0 \cdot 10^{-15} \div 1,1 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-18} \div 2,5 \cdot 10^{-17}$

Продольная воздухопроницаемость обычно на три-четыре порядка больше, чем поперечная воздухопроницаемость. При этом параметры K_{xx} и K_{yy} приблизительно эквивалентны для тканых или квазиизотропных однонаправленных препрегов и могут быть на несколько порядков больше, чем сквозная проницаемость (K_{zz}).

Проницаемость также сильно зависит от содержания смолы в препреге. На рис. 6 представлена воздухопроницаемость препрегов с разным содержанием связующего [26].

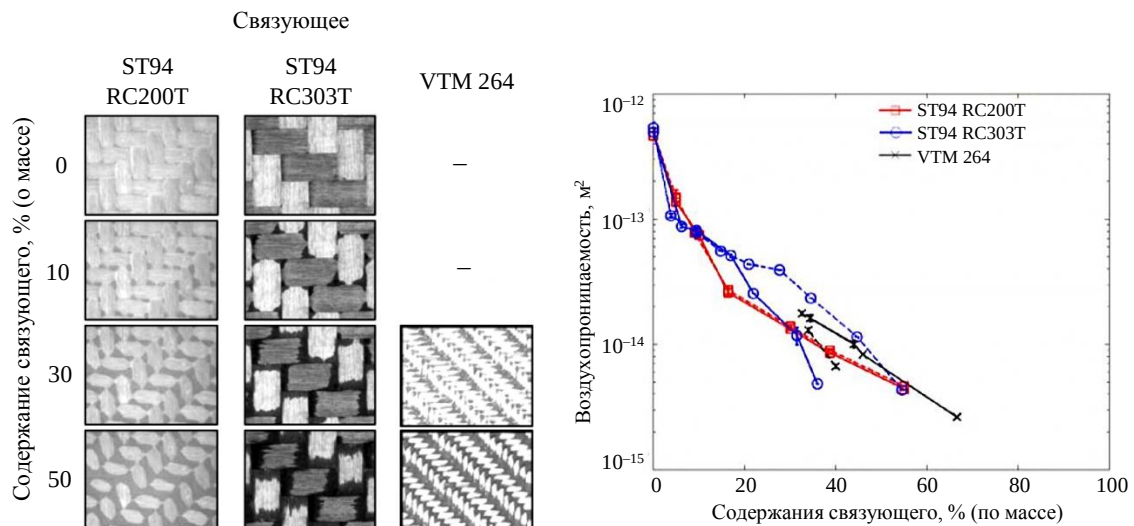


Рис. 6. Воздухопроницаемость препрегов в зависимости от содержания связующего [26]

Более высокая степень пропитки приводит к меньшей воздухопроницаемости и, следовательно, к более длительной продолжительности удаления воздуха. Это объясняется тем, что требуется больше времени для дегазации заготовки, так как недостаточно места внутри каналов (межжгутовых промежутках) для удаления газообразных продуктов из заготовки. Следовательно, первоначальный вид препрегов ООА имеет важное значение для возможности своевременного удаления газообразных продуктов из заготовки для ее формования и, следовательно, для снижения пористости.

Влияние влажности в рабочем помещении на образование пор

В работе [19] показано, что высокого давления в автоклаве достаточно для подавления образования пор даже для препрегов с высоким уровнем поглощения влаги, тогда как при формовании без автоклава объемная доля пор увеличивается экспоненциально как функция влажности (рис. 3). При этом отмечается, что влажность и захваченный воздух являются доминирующими источниками пор в препрегах для безавтоклавного формования, в то время как летучие вещества, образующиеся при отверждении, редко становятся источником пор [19]. На рис. 7 показана зависимость содержания пор от влажности в помещении, в котором происходила сборка пакетов препрега для формования, и величины вакуумного давления.

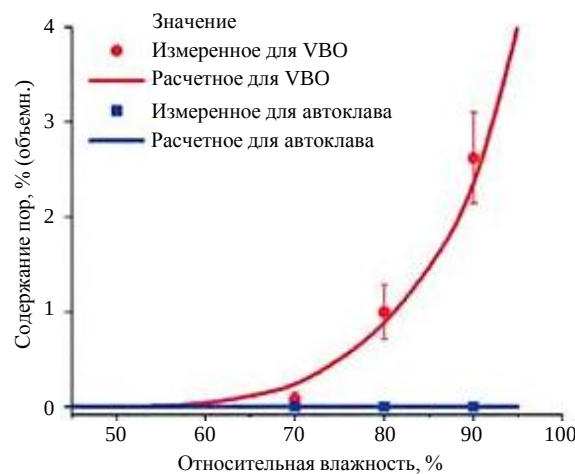


Рис. 7. Влияние исходной влажности в помещении на содержание пор в препреге (VBO – вакуумное формование) [19]

В работе [27] для определения влияния влажности и вакуумного давления изготовлены двенадцать заготовок со стороной 64 мм, которые кондиционировали при различных уровнях относительной влажности и затем проводили отверждение под разным вакуумным давлением.

Все заготовки вакуумировали в течение 0,5 ч, затем разрезали и определяли количественно их пористость. Влияние продолжительности вакуумирования на пористость заготовок показано на рис. 8.

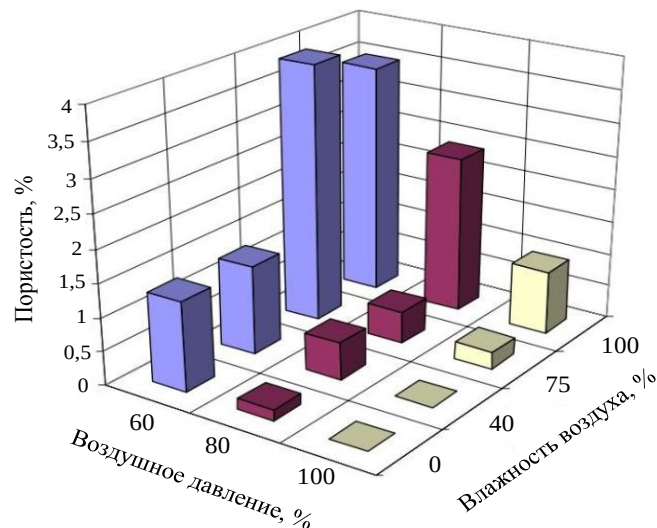


Рис. 8. Влияние влажности воздуха и величины вакуумного давления на пористость [27]

Очевидно, что пористость зависит от глубины вакуума и влажности воздуха в рабочей зоне. Чем больше величина вакуума и выше влажность воздуха, тем меньше пористость ПКМ.

Влияние размера детали и продолжительности вакуумирования на пористость пластика

В работе [27] исследовано влияние размера образца и продолжительности вакуумирования на пористость пластика. Для заготовки использовали препрег шириной 64 мм и длиной 300 и 1000 мм (рис. 9). Образцы кондиционировали либо в среде с относительной влажностью 75 %, либо оставляли открытыми в помещении с относительной влажностью воздуха ~40 %. Эти образцы перед отверждением также вакуумировали в течение 0,5 ч или 24 ч.

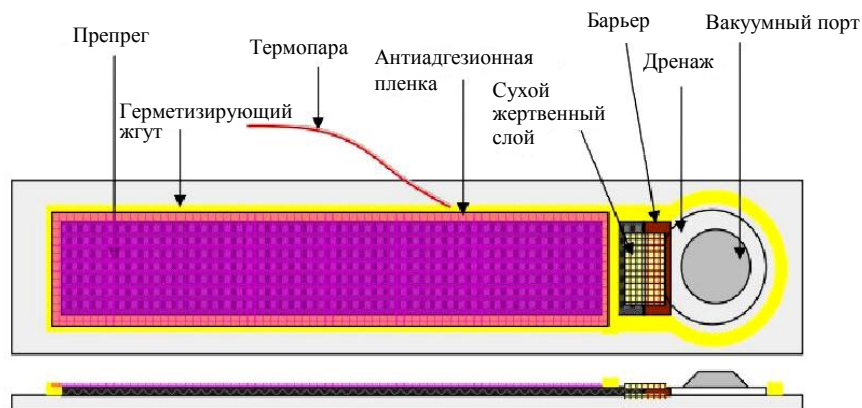


Рис. 9. Схема технологического пакета для определения влияния продолжительности вакуумирования на пористость пластика [27]

На рис. 10 показана зависимость пористости отформованного материала от влажности воздуха и продолжительности вакуумирования.

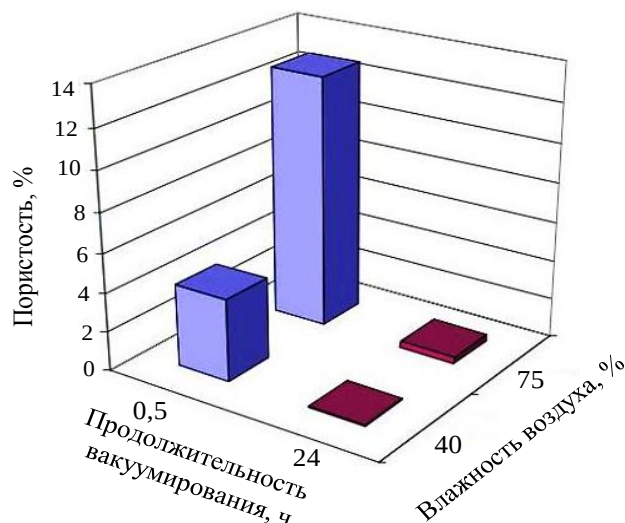


Рис. 10. Пористость образца в зависимости от влажности воздуха и продолжительности вакуумирования [27]

Видно, что на величину пористости существенно влияет как влажность воздуха, при которой происходила выкладка заготовки для формования, так и продолжительность вакуумирования этой заготовки.

Влияние вида препрегов

На рис. 11 представлены четыре препрега, которые изготовлены с использованием одной и той же смолы и ткани из углеродного волокна. Единственная разница между препрегами – вид распределения смолы [28]. Представлен схематический поперечный разрез, показывающий распределение смолы в препреге при пропитке со жгутами сухих волокон (позиция *а*); в однонаправленном препреге с центром из сухих жгутов (позиция *б*); в виде смоляной пленки на препреге с одной стороны образца (позиция *в*) и в виде полос смоляной пленки с чередованием сухих полос непропитанных жгутов (позиция *г*).

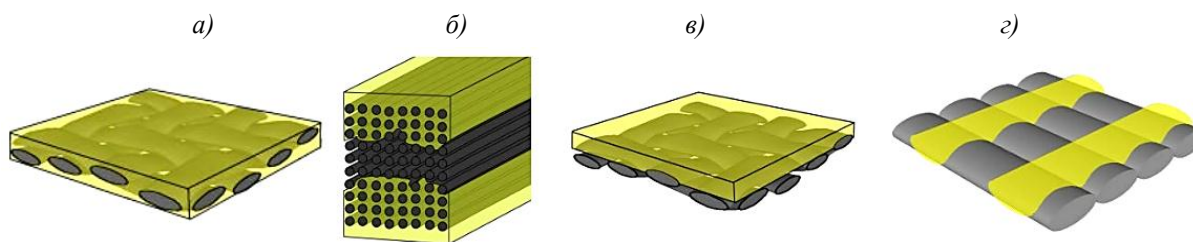


Рис. 11. Схемы предварительно пропитанных композиционных материалов (препрегов): со жгутами сухих волокон (*а*), углеродной лентой с сухими жгутами в центре (*б*), пленкой смолы на ткани (*в*) и полосками смолы на ткани (*г*) [28]

На рис. 12 представлено схематическое изображение процесса нанесения связующего с участками, не пропитанными связующим.

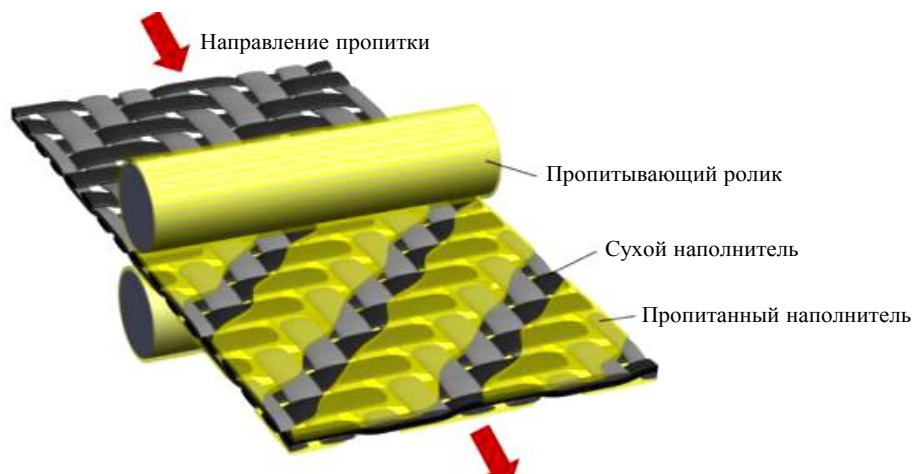


Рис. 12. Схематическое изображение процесса пропитки, при котором обеспечивается неравномерное распределение смолы [28]

Во время сборки пакета препрега выкладывали слой за слоем с прикатыванием уплотняющим валиком. Во время укладки препрега применялось давление, а при необходимости – нагрев, чтобы прикрепить каждый слой к предыдущему. При выкладке необходимо учитывать, что излишнее давление приведет к перераспределению исходной структуры смолы/волокна. Слишком сильное давление может отрицательно сказаться на характеристиках удаления газа, так как некоторые пути удаления воздуха могут быть заблокированы. Пузырьки вблизи свободной от смолы поверхности также могут мигрировать на поверхность смолы на этом этапе. После выкладки слоев собранный пакет помещают в вакуум для удаления всего воздуха и летучих веществ через непропитанные пористые каналы. После удаления газов из заготовки ее переносят в печь для формования. Поток связующего изначально создается за счет приложенного атмосферного давления, но как только смола достаточно пропитает ткань, только капиллярный поток может завершить полное насыщение наполнителя. Крайне важно, чтобы все пустые промежутки между волокнами были насыщены смолой до того, как вязкость смолы начнет увеличиваться и заготовка подвергнется процессу отверждения.

В качестве смолы в работе использовали: стандартную эпоксидную смолу и дициандиамид; эпоксидную смолу, полученную из жидкой эпоксидной смолы и бисфенола А (смола марки EPON 1001F фирмы Momenitive/Hexion), а также эпоксидную смолу 40%-ной вязкости, полученную из бисфенола А и эпихлоргидрина (смола марки Epikote Resin 828 фирмы Momenitive). К этой смеси добавили 6 частей порошкообразного дициандиамида (марки Technicure D-5 фирмы A&C Catalysts) и 3 части ароматически замещенной мочевины (марки Technicure MDU-11 фирмы A&C Catalysts). По этому рецепту получили эпоксидную смолу с вязкостью при комнатной температуре, достаточной для предотвращения текучести на холоде, но достаточно низкой (~ 1 Па·с) при высокой температуре для полной пропитки сухих участков волокнистого слоя во время нагрева до начала отверждения связующего.

Для производства препрега эпоксидной смолой пропитали саржевую ткань из углеродного волокна 2×2 с 6000 волокон на жгут и поверхностной плотностью 370 г/м^2 . Для всех препрегов, исследованных в данной работе, содержание смолы составило 35 % (по массе).

В работе [18] при формировании ПКМ определена пористость при ручной и автоматизированной выкладке препрега. Исследования показали, что при автоматизированной укладке происходит уплотнение каждого слоя при повышенной температуре, пустоты между соседними слоями препрегов не образуются, что приводит

к уменьшению межламинарных участков для захвата воздуха. При температуре укладки 70 °С большая часть пор в неотвержденном препреге также удаляется, достигая содержания 2 %, что можно качественно наблюдать на рис. 13 – чем меньше пор, тем однороднее ПКМ.

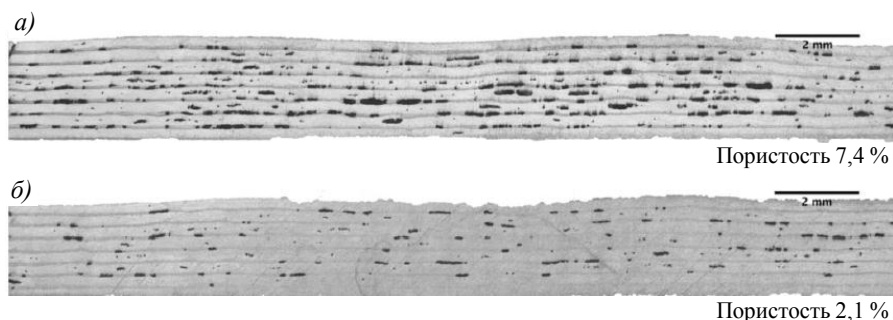


Рис. 13. Влияние температуры в процессе укладки на пористость углеродно-эпоксидного композита при отверждении вне автоклава при температурах 40 (а) и 70 °С (б)

Заключения

Развитие пор в пластиках, изготовленных вне автоклава, представляет собой сложный процесс, который зависит от многих факторов. Из рассмотренных материалов можно сделать вывод о том, что пористость зависит от различных факторов, приведенных в данном обзоре.

В целом отсутствие высокого давления в процессах безавтоклавного формования приводит к большей пористости в пластике.

На величину пористости влияют: захват воздуха при изготовлении связующего, повышенная влажность в воздухе при сборке пакета для формования, различная скорость пропитки жгутов и межжгутового пространства и другие технологические факторы.

Для изготовления деталей с пористостью менее 2 % необходимо соблюдать и учитывать всевозможные факторы и характеристики процессов изготовления связующего, процесса пропитки наполнителя, продолжительности вакуумирования деталей в зависимости от их размеров и вида применяемого препрега.

Перспектива безавтоклавных технологий не вызывает сомнений и для ее успешного внедрения необходимо более глубоко изучить влияние как отдельных факторов на порообразование, так и их совместное воздействие.

Список источников

1. Composites Market – Global Industry Analysis and Forecast (2022–2029) // MAXIMIZE MARKET RESEARCH: сайт. URL: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-composites-market/34243/> (дата обращения: 10.01.2023).
2. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2020. Vol. 90. No. 2. P. 225–228.
3. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
4. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи // Авиационные материалы. Избранные труды ВИАМ 1932–2002. М.: МИСИС; ВИАМ, 2002. С. 23–47.
5. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н., Усачева М.Н. Композиционные материалы для безавтоклавной технологии (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 3 (63). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 01.02.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-61-67.
6. Ткачук А.И., Донецкий К.И., Терехов И.В., Караваев Р.Ю. Применение термореактивных связующих для изготовления полимерных композиционных материалов методами безавтоклавного формования // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.02.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.

7. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Вешкин Е.А., Постнов В.И., Постнова М.В., Баранников А.А. Опыт применения вакуум-инфузионных технологий в производстве конструкций из ПКМ // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2018. Т. 20. № 4-3. С. 344–350.
9. Гончаров В.А., Раскутин А.Е. Компьютерное моделирование процесса инфузии при изготовлении композитного арочного элемента // *Труды ВИАМ*. 2015. № 7. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 02.02.2023) DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-11-11.
10. Колобков А.С. Полимерные композиционные материалы для различных конструкций авиационной техники (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6-7 (89). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-67-38-44.
11. Тимошков П.Н., Гончаров В.А., Усачева М.Н., Хрульков А.В. Развитие автоматизированной выкладки: от истоков до наших дней (обзор). Часть 1. Автоматизированная выкладка лент (ATL) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 2 (63). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 18.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
12. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексакин В.М. Углепластики на основе бензоксаиновых олигомеров – перспективные материалы // *Труды ВИАМ*. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 20.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
13. Валуева М.И., Зеленина И.В., Жаринов М.А., Ахмадиева К.Р. Мировой рынок высокотемпературных полиимидных углепластиков (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 12 (84). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
14. Железина Г.Ф., Тихонов И.В., Черных Т.Е., Бова В.Г., Войнов С.И. Арамидные волокна третьего поколения Русар НТ для армирования органотекстолитов авиационного назначения // *Пластические массы*. 2019. № 3–4. С. 43–46.
15. Попов Ю.О., Колокольцева Т.В., Громова А.А., Гусев Ю.А. Влияние эксплуатационных факторов на основные физико-механические свойства изделий из стеклопластика ВПС-31 // *Труды ВИАМ*. 2021. № 11 (105). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.
16. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // *Авиационные материалы и технологии*. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 01.02.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
17. Mahoor M., Gorbatiikh L., Verpoest I., Lomov S. Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance // *Journal of Composite Materials*. 2018. No. 35. P. 25–69.
18. Centea T., Grunenfelder L., Nutt S. A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014. No. 70. P. 132–154.
19. Терешкова И. Создание термостойких полимерных композитов – одно из приоритетных направлений национального материаловедения. URL: <https://viam.ru/news/2734> (дата обращения: 13.01.2023).
20. Patel N., Rohatgi V., Lee L.J. Micro-scale flow behavior, fiber wetting and void formation in liquid composite molding // *Materials Science*. 1995. No. 35. P. 837–851.
21. Park C.H., Lebel A., Saouab A. Modeling and simulation of voids and saturation in liquid composite molding processes // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011. No. 42. P. 658–668.
22. Hubert P., Centea T., Grunenfelder L. Out-of-Autoclave Prepreg Processing // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2017. No. 9. P. 36–60.
23. Boey F., Lye S. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites. I – High pressure effects on void reduction. II – Void reduction in a microwave curing process // *Composites*. 1992. No. 26. P. 126–150.
24. James K., Göran F. Processing conditions and voids in out of autoclave prepregs // *Department of Materials Engineering*. 2012. No. 6. P. 1–12.

25. Edwards W., Martínez P., Nutt S. Process robustness and defect formation mechanisms in unidirectional semipreg // *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*. 2020. No. 13. P. 26–39.
26. Кобина Э. ВИАМ расширит производство композитных материалов в Ульяновске // *Деловое обозрение: сайт*. URL: <https://uldelo.ru/2019/08/28/b-viam-rasshirit-proizvodstvo-b-kompozitnykh-materialov-v-ulyanovske> (дата обращения: 31.01.2023).
27. Kay J., Fahrang L. Effect of process conditions on porosity in out-of-autoclave prepreg laminates // *Engineering*. 2011. No. 10. P. 1–27.
28. Grunenfelder L., Dills A. Effect of prepreg format on defect control in out-of-autoclave processing // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. No. 4. P. 37–60.

References

1. *Composites Market – Global Industry Analysis and Forecast (2022–2029)*. Available at: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-composites-market/34243/> (accessed: January 10, 2023).
2. Kablov E.N. New Generation Materials and Technologies for Their Digital Processing. *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2020, vol. 90, no. 2, pp. 225–228.
3. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Report XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
4. Kablov E.N. Aviation materials science in the XXI century. Prospects and tasks. *Aviation materials. Selected works of VIAM 1932–2002*. Moscow: MISIS; VIAM, 2002, pp. 23–47.
5. Timoshkov P.N., Khrulkov A.V., Yazvenko L.N., Composite materials for non-autoclave technology (review). *Trudy VIAM*, 2018, no. 3 (63), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 01, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-37-48.
6. Tkachuk A.I., Donetskyy K.I., Terekhov I.V., Karavaev R.Yu. The use of thermosetting matrices for the manufacture of polymer composite materials by the non-autoclave molding methods. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 03. Available at: <https://journal.viam.ru> (accessed: February 01, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-22-33.
7. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
8. Veshkin E.A., Postnov V.I., Postnova M.V., Barannikov A.A. Experience in the use of vacuum infusion technologies in the production of PCM structures. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk*, 2018, vol. 20, no. 4-3, pp. 344–350.
9. Goncharov V.A., Raskutin A.E. Computer modeling of the infusion process in the manufacture of composite arched element. *Trudy VIAM*, 2015, no. 7, paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: February 02, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-7-11-11.
10. Kolobkov A.S. Polymer composite materials for various aircraft structures (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 6–7 (89), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-6-7-38-44.
11. Timoshkov P.N., Goncharov V.A., Usacheva M.N., Khrulkov A.V. The development of automated laying: from the beginning to our days (review). Part 1. Automated Tape Laying (ATL). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 2 (63), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 18, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-2-51-61.
12. Kablov E.N., Valueva M.I., I.V. Zelenina, Khmel'nitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 20, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
13. Valueva M.I., Zelenina I.V., Zharinov M.A., Akhmadieva K.R. World market of high temperature polyimide carbon plastic (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-67-79.
14. Zhelezina G.F., Tikhonov I.V., Chernykh T.E., Bova V.G., Voynov S.I. Aramid fibers of the third generation Rusar NT for reinforcing organotextolites for aviation purposes. *Plasticheskie massy*, 2019, no. 3–4, pp. 43–46.
15. Popov Yu.O., Kolokoltseva T.V., Gromova A.A., Gusev Yu.A. Influence of operational factors on the main physical and mechanical properties of a fiberglass product VPS-31. *Trudy VIAM*, 2021, no. 11 (105), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-11-82-90.

16. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: February 01, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
17. Mahoor M., Gorbatiikh L., Verpoest I., Lomov S. Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance. *Journal of Composite Materials*, 2018, no. 35, pp. 25–69.
18. Centea T., Grunenfelder L., Nutt S. A review of out-of-autoclave prepregs – Material properties, process phenomena, and manufacturing considerations. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, no. 70, pp. 132–154.
19. Tereshkova I. *Creation of heat-resistant polymer composites is one of the priority areas of national materials science*. Available at: <https://viam.ru/news/2734> (accessed: January 13, 2023).
20. Patel N., Rohatgi V., Lee L.J. Micro-scale flow behavior, fiber wetting and void formation in liquid composite molding. *Materials Science*, 1995, no. 35, pp. 837–851.
21. Park C.H., Lebel A., Saouab A. Modeling and simulation of voids and saturation in liquid composite molding processes. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, no. 42, pp. 658–668.
22. Hubert P., Centea T., Grunefelder L. Out-of-Autoclave Prepreg Processing. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2017, no. 9, pp. 36–60.
23. Boey F., Lye S. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites. I – High pressure effects on void reduction. II – Void reduction in a microwave curing process. *Composites*, 1992, no. 26, pp. 126–150.
24. James K., Göran F. Processing conditions and voids in out of autoclave prepregs. *Department of Materials Engineering*, 2012, no. 6, pp. 1–12.
25. Edwards W., Martínez P., Nutt S. Process robustness and defect formation mechanisms in unidirectional semipreg. *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 2020, no. 13, pp. 26–39.
26. Kobina E. VIAM will expand the production of composite materials in Ulyanovsk. Available at: <https://uldelo.ru/2019/08/28/b-viam-rasshirit-proizvodstvo-b-kompozitnykh-materialov-v-ulyanovske> (accessed: January 31, 2023).
27. Kay J., Fahrang L. Effect of process conditions on porosity in out-of-autoclave prepreg laminates. *Engineering*, 2011, no. 10, pp. 1–27.
28. Grunenfelder L., Dills A. Effect of prepreg format on defect control in out-of-autoclave processing. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, no. 4, pp. 37–60.

Информация об авторах

Хрульков Александр Владимирович, ведущий инженер-технолог, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Караваяев Роман Юрьевич, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Городилова Наталья Александровна, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Донецкий Кирилл Игоревич, заместитель начальника лаборатории по науке, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Alexander V. Khrulkov, Leading Engineer-technologist, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Roman Yu. Karavaev, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalya A. Gorodilova, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Kirill I. Donetskii, Deputy Head of Laboratory of Science, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 28.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 06.03.2023.

The article was submitted 28.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 06.03.2023.

Научная статья

УДК 678.8

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-87-104

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТКАНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ОБЪЕМНО-АРМИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ (обзор)*Д.В. Гриневич¹, К.И. Донецкий¹, П.В. Шершак¹, Н.О. Яковлев¹*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены тканые композиционные материалы с объемно-армированной структурой. Проведен обзор исследований по определению их механических свойств. Рассмотрены статьи, посвященные изучению микроструктуры материалов, их свойств при растяжении, сжатии, межслоевом разрушении, ударе, циклическом нагружении. Проводится сравнение 3D-тканых композиционных материалов с ткаными слоистыми композиционными материалами, рассмотрено влияние структуры на механические свойства, приводятся основные параметры данных материалов, а также информация по характеру их разрушения. Отдельно рассмотрен вариант 3D-тканых композиционных материалов, выполненных по технологии изготовления без искажения слоев.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, ткань, растяжение, сжатие, удар, усталость, объемно-армированные текстильные преформы, 3D-ткачество

Для цитирования: Гриневич Д.В., Донецкий К.И., Шершак П.В., Яковлев Н.О. Механические свойства тканых композиционных материалов с объемно-армированной структурой (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-87-104.

Scientific article

MECHANICAL PROPERTIES OF WOVEN COMPOSITE MATERIALS WITH A 3D-REINFORCED STRUCTURE (review)*D.V. Grinevich¹, K.I. Donetsky¹, P.V. Shershak¹, N.O. Yakovlev¹*

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Considers woven composite materials with a 3D-reinforced structure. A review of studies on the determination of their mechanical properties is carried out. Articles devoted to the study of the microstructure of materials, their properties in tension, compression, interlayer fracture, impact, and cyclic loading are considered. A comparison of 3D-woven composite materials with woven 2D composite materials is carried out, the influence of the structure on mechanical properties is considered, the main parameters of these materials are given, as well as information on the nature of their destruction. A variant of the non-crimp 3D-woven composite materials is considered separately.

Keywords: polymer composite materials, woven, tension, compression, impact, fatigue, bulk-reinforced textile preforms, 3D-weaving

For citation: Grinevich D.V., Donetsky K.I., Shershak P.V., Yakovlev N.O. Mechanical properties of woven composite materials with a 3D-reinforced structure (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-87-104.

Введение

В настоящее время в авиационной промышленности широкое применение нашли полимерные композиционные материалы (ПКМ) благодаря их высокой удельной прочности, жесткости, коррозионной стойкости и усталостной долговечности [1–4]. Однако однонаправленные слоистые ПКМ обладают существенным недостатком – неравномерным распределением механических свойств, при котором высокие характеристики обеспечиваются только в направлении укладки волокон. Для многослойной конструкции данный недостаток компенсируют разнонаправленностью слоев. Общим недостатком всех слоистых ПКМ также являются низкие межслойная прочность и стойкость к ударным воздействиям, плохое сопротивление сдвиговым деформациям и др. Применение ПКМ для создания сложных ответственных конструкций – например, лопастей ветряных турбин, стрингеров, ребер жесткости и др. – требует решения данной проблемы. Одно из решений – использование объемно-армированных тканых композиционных материалов, что позволяет обеспечить лучшее распределение характеристик благодаря наличию разнонаправленных волокон в объеме материала (рис. 1) [5–11].

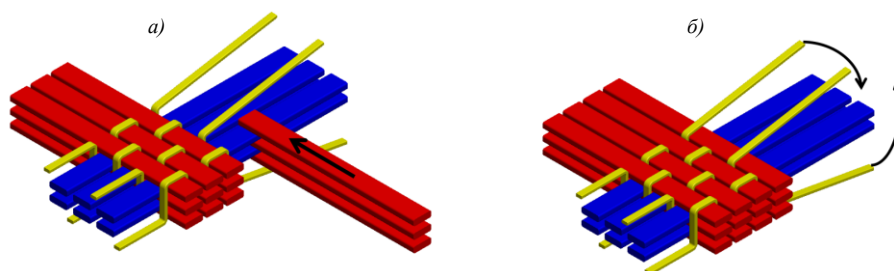


Рис. 1. Процесс производства 3D-тканого композиционного материала: а – движение нитей утка; б – прошивка сквозными z-нитей [12]

При изготовлении трехмерно-армированных тканых композиционных материалов применяют волокна в трех взаимно перпендикулярных направлениях: x , y – направления в плоскости листа ПКМ и z – высотное направление. Можно выделить ПКМ со следующими структурами z -армирования: ортогональной (рис. 2), под углом (рис. 3) и послойной (рис. 4) [12].

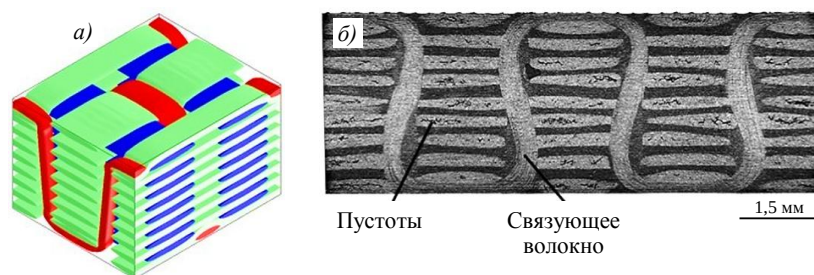


Рис. 2. Трехмерный тканый композиционный материал с ортогональным z -армированием: а – схематичное изображение [13]; б – вид поперечного сечения [14]

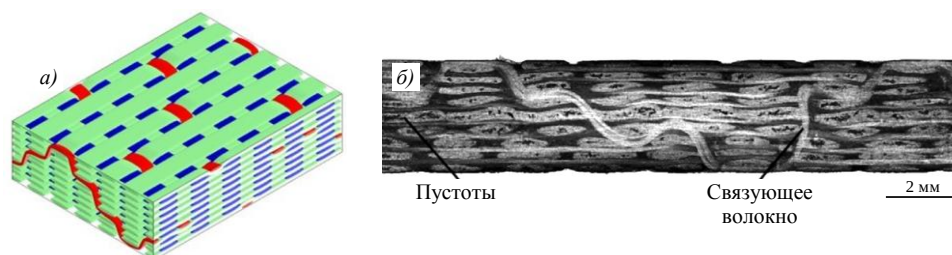


Рис. 3. Трехмерный тканый композиционный материал с z -армированием под углом: а – схематичное изображение [13]; б – вид поперечного сечения [14]

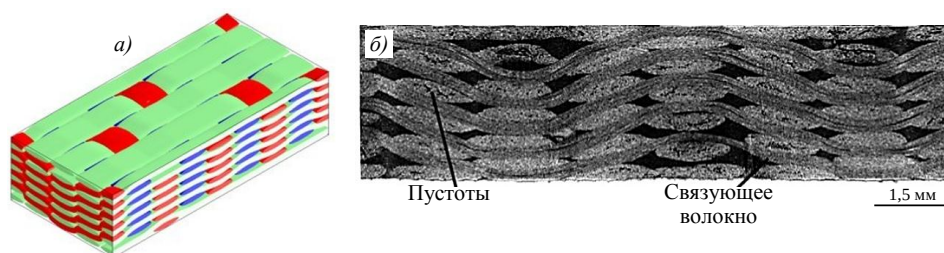


Рис. 4. Трехмерный тканый композиционный материал с послойным z-армированием: а – схематичное изображение [13]; б – вид поперечного сечения [14]

При ортогональном армировании волокна z-направления протягиваются через нити основы и утка, пересекая слои под углом 90 градусов. Если нити чередуются равномерно в каждом из трех направлений, то обеспечиваются квазиизотропные свойства. В случае, когда требуется анизотропия – можно варьировать число нитей по направлениям. Армирование может выполняться по всей толщине многослойной преформы, в которой связующая нить удерживает все слои вместе, или же обеспечивать послойную связь, для чего связующая нить перемещается из слоя в соседний слой и возвращается обратно. Z-армирование под углом подразумевает, что связующие нити проходят через всю толщину (или несколько слоев) под некоторым углом к вертикали. Связующая нить может иметь одно и то же количество волокон, как и нити основы и утка, или быть более тонкой, если этого достаточно для связи слоев. В одинаковых условиях объемно-армированные тканые структуры со схемой переплетения под углом обладают лучшей драпируемостью и способностью к деформации, тогда как ортогональное ткачество обеспечивает большую объемную долю волокна (особенно в направлении толщины) и большую прочность.

Свойства тканых композиционных материалов с объемно-армированной структурой будут существенно отличаться от свойств материалов с традиционной структурой. Их изучение важно для дальнейшего расширения области применения ПКМ, армированных непрерывными волокнами. В данной статье приводится обзор исследований тканых ПКМ с объемно-армированной структурой [15].

Процесс производства ткани приводит к возникновению различного рода дефектов в микроструктуре. Повреждения возникают из-за перегиба нитей и при скольжении их в ткацком оборудовании. Основными типами дефектов являются истирание, обрыв и деформация нитей, а также могут возникать области с высоким или низким содержанием смолы [16, 17]. Данные дефекты ухудшают механические свойства ПКМ. Истирание и обрыв волокон являются самыми распространенными видами повреждений и могут привести к значительному снижению прочности при растяжении – как для 2D, так и для 3D армированных ПКМ.

В работе [16] приводятся результаты оценки прочности на разрыв жгутов стекловолокна после различных вариантов обработки (сматывание, натягивание, переплетение) – общее снижение прочности составило ~30 %. В каждом конкретном случае на это влияет множество факторов: диаметр нити, структура армирования, тип ткацкого станка. Сильное влияние оказывает хрупкость волокна. Так, ткань из стекловолокна будет иметь большую потерю прочности, чем из углеродного или арамидного.

В отличие от полимерных композиционных 2D-материалов в тканых 3D-материалах наблюдается сильное искривление волокон утка и основы из-за стягивания их сквозными нитями. В работах [18–20] приводятся значения угла смещения оси волокон из плоскости слоя до 4–12 градусов, в то время как в 2D-материалах отклонение не превышает 2–3 градуса. Получаемые полости могут не заполниться связующим, что

приведет к образованию пористости в пластике. Сквозные нити испытывают при растяжении материала сильную деформацию и могут смещаться. В работах [19, 21] для ткани с ортогональной схемой армирования получили угол смещения до 45 градусов. При этом сквозная нить имеет вид, близкий к синусоиде.

В работе [14] проведено сравнение свойств полимерного композиционного 3D-материала из углеродного наполнителя с различными схемами объемного армирования. Показано, что сквозные волокна увеличивают долю пустот, поскольку часть связующего, заполняющего пространство между волокнами основы и утка, «блокируется» сквозными жгутами. В этом случае ортогональная структура z-армирования создает наибольшее количество пор по сравнению с другими структурами.

Независимо от типа структуры, жесткость и прочность на растяжение тканых полимерных композиционных 3D-материалов при осевой нагрузке в основном зависят от объемной доли волокон в соответствующем направлении. Среди всех структур ортогональные тканые полимерные композиционные 3D-материалы показывают наилучшие характеристики (самая высокая прочность на разрыв и деформация при разрушении) при внеосевой нагрузке. Это происходит благодаря сцеплению высотных волокон – сквозных, трансверсальных, z-волокон – с волокнами основы и утка и возможности их поворота вокруг вертикальных жгутов как вокруг оси, что позволяет лучше воспринимать внеосевую нагрузку. Кроме того, из-за высокой плотности высотных волокон у данного типа структуры, напряжения вдоль волокон лучше распределяются, предотвращаются проскальзывания между нитями в плоскости и повреждения распределяются равномерно по всей рабочей длине образца. Ортогональные тканые полимерные композиционные 3D-материалы демонстрируют самое высокое поглощение энергии при внеосевой нагрузке, что позволяет использовать их в конструкциях, где одним из основных необходимых свойств является поглощение энергии и ударостойкость.

В работе [22] показано, что для полимерных композиционных 3D-материалов со сквозной нитью, идущей под углом, при растяжении в направлениях основы или утка, влияние объемной доли высотных волокон незначительно.

Свойства на растяжение

В случае сравнения полимерных композиционных 3D- с 2D-материалами следует учитывать, что сравнение «эквивалентных» материалов подразумевает одинаковую общую объемную долю волокон в материале. Следовательно, для 3D-материалов количество волокон в плоскости x–y будет меньше. Модуль упругости тканых 3D-композитов в основном ниже, чем модуль для эквивалентного им 2D-композита. Данные, полученные в работе [16], показывают, что модуль упругости для 3D-композита ниже на ~35 %. В других исследованиях получено снижение от 10 до 35 % [23, 24].

В работах [22–24] модуль упругости у полимерных композиционных 3D-материалов получился эквивалентным или даже несколько большим, чем у 2D-композитов. При использовании данных результатов следует учитывать – насколько точно соблюдалось равенство объемных долей волокон при сравнении.

Низкий модуль упругости тканых 3D-композитов также связан с искажением формы жгутов в плоскости x–y, вызванным сквозными волокнами.

Уникальной особенностью многих тканых 3D-композитов является то, что они начинают «разупрочняться» при относительно низких уровнях растягивающих напряжений [16, 19, 23, 24]. На деформационной кривой это выражается в перегибе. Жесткость при этом может снизиться на 20–50 % в зависимости от типа материала. Связано это с началом «пластической» деформации наиболее искаженных от сквозного армирования волокон. Внутри жгута начинается сдвиг волокон [18, 19], при этом в материале происходит растрескивание матрицы, разрыв жгутов и другие типы повреждений [17–19].

Разрушение при растяжении обычно происходит в результате разрыва волокон в плоскости слоя. Данные волокна могут значительно повреждаться в процессе производства. В итоге прочность на растяжение тканого 3D-композита часто ниже, чем у эквивалентного 2D-материала [25–30].

Свойства на сжатие

В настоящее время опубликовано не так много работ, в которых приводятся результаты испытаний на сжатие тканых 3D-композитов. В большинстве исследований получено, что модуль упругости при сжатии тканых 3D-композитов ниже, чем у эквивалентных однонаправленных или тканых 2D-материалов [24, 27, 30]. Более низкий модуль упругости обусловлен обжимом и искажением формы жгутов от высотных волокон (появлению волн). При этом возможно как повышение, так и снижение прочности материала [31, 32]. Однако следует отметить, что прочность на сжатие тканых 3D-композитов отличается не более чем на $\pm 20\%$ от прочности тканых 2D-композитов, что соотносится с результатами на растяжение и вызвано, по-видимому, теми же эффектами.

Межслоевые свойства

Важным преимуществом тканых 3D-композитов, по сравнению с обычными ткаными 2D-композитами, является высокая устойчивость к расслаиванию и растрескиванию [33–35], что способствует их использованию в высоконагруженных или подверженных ударам конструкциях авиационной техники, таких как соединения панелей крыла [36], фланцы, роторы турбин [37] и др.

В работах [25, 37–39] показано, что вязкость межслойного разрушения по *mode I* тканых 3D-композитов выше, чем у тканых 2D-композитов. Значение данной характеристики растет с увеличением объемного содержания, модуля упругости, прочности на растяжение и сопротивления выдергиванию *z*-волокон в материале. Однако даже относительно небольшая доля таких волокон может обеспечить значительное повышение значений сопротивления расслаиванию. Например, в работе [39] обнаружено, что межслоевая вязкость разрушения при отрыве для тканого 3D-композита из углеродного волокна с содержанием 1 % *z*-волокон была в ~ 14 раз выше, чем у тканых 2D-композитов. Данные об одном из наибольших увеличений межслоевой вязкости разрушения тканого 3D-композита приводятся в работе [25], где доля содержания *z*-волокон в 8 % дала ее повышение более чем в 20 раз. Таким образом, оптимальным для повышения межслоевой прочности будет ортогональное *z*-армирование. В работе [40] показано, что даже небольшое отклонение от вертикали *z*-волокон приводит к снижению межслоевой вязкости разрушения. Последнее происходит из-за того, что вместо простого растяжения *z*-волокна начинают работать и на сдвиг [41].

Трехмерные тканые ПКМ также имеют преимущество при расслоении по *mode II* [42]. Армирование углеродными волокнами по толщине увеличило вязкость межслойного разрушения тканых 3D-композитов по *mode II* до 150 % по сравнению с 2D-композитом. Ортогональная структура таких ПКМ наиболее эффективна против разрушения по *mode I*. В случае нагружения образцов по *mode II* получено, что ортогональная и послойная структура *z*-армирования дают одинаковые результаты. Образцы с *z*-армированием под углом демонстрируют худшие результаты и для испытаний на разрушение по *модам I* и *II* [42].

В статье [43] получено, что чем больше содержание *z*-волокон, тем больше межслоевая вязкость разрушения – доля таких волокон в 1,1 % позволила увеличить межслоевую вязкость разрушения почти на 400 %.

В некоторых материалах *z*-волокна могут проскальзывать, но при этом они остаются неповрежденными и удерживают образец от полного разрушения (зона таких

неразрушенных z-волокон может простираться до 30 мм от вершины трещины). Эти волокна препятствуют расслаиванию, способны выдерживать большую часть приложенной нагрузки и тем самым снижают напряжения в вершине трещины [44].

Свойства при межслоевом сдвиге тканого 3D-композита, как правило, равны или немного выше, чем у эквивалентного тканого 2D-материала. Последнее демонстрируется в работах [23, 24, 27, 45].

В работе [46] исследования показали снижение кажущейся межслойной прочности на сдвиг для тканого 3D-композита по сравнению с ткаными 2D-композитами, которые демонстрируют большую нагрузку первоначального пика, однако после него жесткость образца резко снижается, а растрескивание приводит к разрушению образца. Хотя у тканых 3D-композитов пик и ниже (что связано с ослаблением материала за счет z-армирования), но после него наблюдается ступенчатый процесс постепенного разрушения – образец выдерживает большие деформации, а растрескивание образца сдерживается сквозным армированием (в работе [46] приведены результаты для ПКМ из стекловолокна с объемными долями содержания z-армирования 3 и 10 %).

В работе [47] на примере джутовых тканых 3D-композитов по результатам испытаний методом короткой балки показано, что ортогональное z-армирование обеспечивает образцу наибольшую неупругую деформацию.

В работах [48, 49] на образцах в форме короткой балки исследовано влияние угла поворота ткани в плоскости на механические свойства. Образцы с расположением основы по оси 0 и 90 градусов показали более высокие значения прочности. Однако поглощение энергии происходит лучше в образцах, вырезанных так, что в них оси основы или утка не совпадают с продольной осью образца. Такие образцы могут испытывать большие деформации.

В работе [50] по результатам испытаний методом короткой балки демонстрируется повышение межслоевой прочности модифицированного тканого 3D-композита с углеродным волокном, а в статье [51] проведен анализ научно-технической литературы последних лет по тканым 3D-композитам и делается вывод о недостаточном внимании, уделенном в исследованиях испытаниям на сдвиг в плоскости листа, изгиб и межслоевой сдвиг.

Сопротивление удару

Как отмечалось ранее, основное преимущество тканых 3D-композитов – это поглощение энергии, что делает их перспективными материалами для использования в конструкции фюзеляжа, который может в течение всего срока эксплуатации летательного аппарата подвергаться повреждениям посторонними предметами (Foreign Object Damage). К ним относятся: повреждения от ударов камней, поднятых с поверхности взлетно-посадочных полос при разбеге и посадке; столкновения с птицами во время полета и с наземной техникой; падение инструмента; погодные воздействия, такие как град. Испытанию тканых 3D-композитов с помощью ударов с низкой и средней энергией посвящены работы [25, 26, 45, 52–55]. Трехмерные тканые композиты испытывали на удар при низком и среднем уровнях энергии с использованием легких низкоскоростных снарядов для оценки их устойчивости к повреждениям конструкций самолетов от града и столкновения с птицами во время полета, а также возможному падению инструмента во время технического обслуживания.

В работах [56, 57] проводилось испытание на удар с высокой энергией. Обнаружено, что площадь поврежденной поверхности у тканых 3D-композитов меньше, чем у тканых 2D-композитов с тем же объемным содержанием волокон [52]. Однако в работе [58] в целом получены противоречивые результаты: прочность после удара оказалась практически одинаковой для трех типов двумерных ПКМ, слоистых с последующей прошивкой

углеродным волокном и тканых 3D-композитов. После испытания у тканых 3D-композитов обнаружено внутреннее растрескивание, и чем больше была доля z-армирования в образце, тем дальше от места удара распространялось растрескивание [59].

Хорошая стойкость к ударным повреждениям тканых 3D-композитов обычно приводит к более высоким механическим свойствам после удара, чем у тканых 2D-композитов [25, 26, 55, 56, 60]. Например, в работах [25, 60] показано, что прочность на сжатие после удара больше у тканых 3D-композитов, чем у 2D-материала. Так, до удара у 2D-материала прочность была больше на 22 %, а после удара с энергией 3,3 Дж/мм – уже прочность тканого 3D-композита больше на 9 %. Для удара с энергией 6,7 Дж/мм – прочность тканого 3D-материала больше на 26 %. Прочность образцов при изгибе, проведенном после удара, также значительно больше у тканых 3D-материалов. Так, при ударах с энергией 2–5 Дж прочность тканых 2D-материалов снижается на 40–60 % от значений прочности для неповрежденного композита. Последующее увеличение энергии удара приводит к снижению прочности на 70–80 % от первоначальной. В то же время у тканых 3D-композитов снижение прочности на изгиб при ударе с энергией 3–8 Дж составляет приблизительно 10–20 % от первоначального значения, при 18 Дж: 30 %, а при 23 Дж: 35 %.

В работе [61] для тканых 3D-композитов исследованы свойства после удара на сжатие и четырехточечный изгиб. Результаты показали, что чем больше энергия удара, тем сильнее проявляется расслоение в тканых 2D-композитах, а прочность снижается на 20 % (для энергии удара в 100 Дж), и тем более выигрышно выглядит тканый 3D-материал, у которого прочность на сжатие осталась на том же уровне. Для удара с энергией 25 Дж при четырехточечном изгибе прочность тканого 2D-композита снизилась в 4 раза, а для тканого 3D-композита – в 1,7 раза.

Усталостная долговечность

Трехмерные тканые ПКМ в основном обладают меньшей усталостной долговечностью по сравнению с ткаными 2D-композитами. Механика разрушения таких материалов связана с появлением трещин возле z-жгутов, которые создают искажения формы других жгутов, что приводит к дефектам матрицы и образованию концентраторов напряжений. Например, это подробно продемонстрировано в работе [43]. Анализ микроструктуры показал, что места, где проходят сквозные z-нити служат очагом зарождения трещин, это вызывает раннее отслоение волокон от матрицы и последующие разрывы волокон.

В работе [62] приводятся результаты исследования тканых 3D-композитов на трехточечный изгиб – статический и циклический ($R = 0,1$). Исследованы материалы из стекловолокна с ортогональными z-волокнами и с волокнами, расположенными под углом. Хотя тканый 3D-композит с ортогональными z-волокнами имел более высокую статическую прочность, но при циклическом воздействии усталостная долговечность больше у аналогичного композита с z-волокнами, расположенными под углом.

В статье [63] приводятся результаты по исследованию тканых 3D-композитов из стекловолокна для двух вариантов z-армирования: под углом и послойно. Для образцов с послойным z-армированием получены лучшие статические свойства – прочность при растяжении больше на 9 %, но усталостная долговечность была больше у образцов с z-армированием под углом – приблизительно на 5–9 % на различных уровнях нагружения. Оба материала показали значительную устойчивость к разрушению даже с большим количеством трещин и расслоений.

Элементы конструкции летательных аппаратов часто могут работать в условиях повышенной температуры – особенно детали, связанные с двигателем (воздуховоды и лопатки двигателя, выхлопные створки), а также нагреваемые кромки крыльев и т. п.

Для изготовления этих элементов требуются материалы, обладающие коррозионной стойкостью в сочетании с отличными термостойкостью и устойчивостью к повреждениям, а также повышенной усталостной долговечностью. В работе [64] проведено сравнение тканых 2D- и 3D-композитов из углеродного волокна при повышенной температуре (329 °C). Для тканых 3D-композитов критическое значение уровня нагрузки для $2 \cdot 10^5$ циклов составило 303 МПа (40 % от предела прочности), для 2D-материала: 243 МПа (30 % от предела прочности). Оба материала лучше работали при цикле «растяжение–растяжение». При циклических испытаниях с включением в цикл нагружения сжатия усталостная долговечность значительно снижалась у обоих ПКМ, но у 2D-материала это проходило существеннее. Все образцы разрушались в момент сжатия. Двумерно-армированный ПКМ разрушался из-за расслоения и растрескивания матрицы. Трехмерные тканые ПКМ за счет z-армирования не расслаивались, разрушение происходило при сдвиге между слоями при разрыве z-волокон. Наличие высотных волокон в тканом 3D-материале повышает его устойчивость к расслаиванию и, следовательно, ограничивает рост повреждений во время сжатия. Трехмерный ПКМ разрушается из-за разрыва волокон высотных жгутов при сдвиге.

В статье [65] приводятся общие выводы по усталости тканых 3D-композитов:

- на усталостные свойства тканых 3D-композитов влияют механические характеристики как волокон в плоскости, так и волокон z-армирования;
- схема z-армирования влияет на характер зарождения и рост трещин при циклической нагрузке;
- разные уровни напряжения приводят к разной степени поврежденности тканых 3D-композитов;
- при одном и том же уровне напряжения остаточная прочность и жесткость уменьшаются с увеличением числа циклов нагрузки;
- направление нагрузки оказывает большое влияние на усталостные свойства;
- усталостные свойства тканых 3D-композитов зависят от температуры.

В исследовании [66] также приводятся обобщенные сведения о характере усталостного разрушения:

- в основном разрушаются волокна нитей основы;
- места изгибов волокон z-армирования являются зонами зарождения начальных трещин в матрице;
- трение между нитями основы и z-армирования (за счет эффекта Пуассона) при приложении растягивающего напряжения может снизить усталостную долговечность образца.

Данные обобщения сделаны на основе множества работ по исследованию усталостной долговечности тканых 3D-композитов. Тем не менее указывается, что, несмотря на множество проведенных работ, необходимо и дальше развивать данную область исследования.

Тканые 3D-композиты без искажения слоев

Для решения проблемы с волнообразным деформированием жгутов в тканых 3D-материалах разработана технология изготовления так называемых тканых 3D-композитов без искажения слоев (Non-Crimp Fabric – NCF). Данная технология подразумевает комбинацию создания однонаправленных и тканых ПКМ. Сначала происходит выкладка слоев в последовательности, обеспечивающей квазиизотропную укладку, а затем прошивка сквозной z-нитью (рис. 5, а). После этого проводятся пропитка связующим и отверждение.

Данная технология снижает повреждаемость z-нитей стекло- и углеволокна в процессе изготовления, а также повышает механические свойства материала за счет уменьшения геометрических искажений волокон. Сравнение различных схем армирования приведено на рис. 5, б, для тканых 3D-композиатов даны изображения со стороны утка и основы.

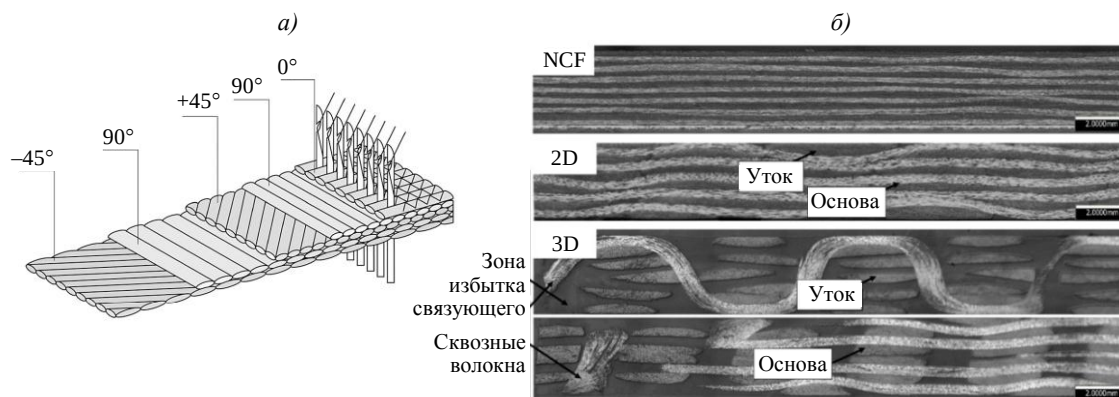


Рис. 5. Трехмерные тканые композиционные материалы без искажения слоев: а – схема изготовления [67]; б – вид поперечного сечения, полученного с использованием компьютерной томографии [68]

В работе [69] представлено исследование тканых 3D-композиатов из стекловолокна без искажения слоев. Такие композиты обладают несколько большей прочностью на сдвиг в плоскости листа в сравнении с обычными ткаными 3D-композиатами за счет наличия слоев с армированием в направлениях ± 45 градусов. За счет сквозного армирования они также показали более высокие значения модуля упругости и прочности на сдвиг по сравнению с 2D-материалами – в 3,3 и 2,5 раза соответственно.

В статье [70] на материалах из стекловолокна получены следующие результаты: усталостная долговечность тканых 3D-композиатов без искажения слоев больше, чем у тканых 2D-композиатов. В зависимости от уровня нагрузки разница составляет от 30 до 80 %. У обычных тканых 3D-композиатов разница еще больше и составляет от 23 до 95 % – чем ниже уровень нагрузки, тем больше разница.

В работе [71] представлен сравнительный анализ свойств ПКМ из углеродного волокна после удара с малой энергией (одиночный и три последовательных удара в разные места образца). По площади поврежденной поверхности традиционные тканые 3D-композиаты показали лучший наименьший результат, у тканых 2D-материалов площадь поврежденной поверхности больше в 1,6 раза, а у тканых 3D-композиатов, выполненных по технологии без искажения слоев, она больше в 2,8 раза. При испытании на сжатие после удара тканые 2D- и 3D-композиаты без искажения слоев демонстрируют более быстрое разрушение. Образцы из обычных тканых 3D-композиатов продемонстрировали лучшую стойкость к удару: прочность при сжатии после удара у них остается на уровне 90–95 % от исходной. В то же время у тканых 3D-композиатов без искажения слоев она снижается до 80 % при одиночном ударе и до 60 % – при трехкратном, а у тканых 2D-композиатов – до 75 и 60 % соответственно.

Заключения

В представленном обзоре собраны основные результаты исследования свойств тканых 3D-композиатов. Данные материалы за счет своей структуры обладают хорошей межслойной прочностью и остаточной прочностью после удара. Большим их недостатком является искривление жгутов и слоев, что значительно ухудшает механические

свойства при статических и циклических нагрузках по сравнению с 2D-материалами. За счет сложной внутренней структуры характер разрушения у тканых 3D-композитов более сложный, чем у тканых 2D-композитов.

Многие рассмотренные работы указывают на необходимость более подробного исследования структуры данных материалов, расширения применения компьютерной томографии и метода корреляции цифровых изображений для комплексного анализа их разрушения.

Следует отметить необходимость дальнейших исследований и совершенствования данных материалов, включая поиск компромиссных решений по объемной доле армирующих z-волокон, а также развитие технологий изготовления (примером служит технология изготовления тканых 3D-композитов без искажения слоев), что позволит расширить области их применения.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Список источников

1. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
2. Каблов Е.Н., Сагомонова В.А., Сорокин А.Е., Целикин В.В., Гуляев А.И. Исследование структуры и свойств полимерного композиционного материала с интегрированным вибропоглощающим слоем // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 3. С. 2–9.
3. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Мухаметов Р.Р., Петрова А.П. Термореактивные связующие для полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3 (56). С. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Сорокин А.Е., Иванов М.С., Сагомонова В.А. Термопластичные полимерные композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов различных производителей // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 07.07.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-41-50.
6. Гриневич Д.В., Яковлев Н.О., Славин А.В. Критерии разрушения полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
7. Белинис П.Г., Донецкий К.И., Лукьяненко Ю.В., Рогожников В.Н., Майер Ю., Быстрикова Д.В. Объемно-армирующие цельнотканые преформы для изготовления полимерных композиционных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
8. Славин А.В., Силкин А.Н., Гриневич Д.В., Яковлев Н.О. Композиционные материалы с объемно-армированной структурой (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-113-122.
9. Яковлев Н.О., Давыденко А.Н., Монахов А.Д. Критерии повреждаемости для прогнозирования остаточной усталостной долговечности ПКМ // Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов: материалы XIV Всерос. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов «Тест-Мат». М., 2022. С. 240–249.

10. Яковлев Н.О., Попкова Е.А., Ландик Д.Н. Деформация как критерий качества углеродного волокна // Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года: материалы VII Всерос. науч.-техн. конф. М., 2021. С. 198–203.
11. Tong L. 3D Fibre Reinforced Polymer Composites. Elsevier Science, 2002. 254 p.
12. Pankow M.R. The Deformation Response of 3D Woven Composites Subjected to High Rates of Loading: PhD thesis. The University of Michigan, 2010. 208 p. URL: <https://deepblue.lib.umich.edu/handle/2027.42/77889> (дата обращения: 25.08.2022).
13. Saleh M.N., Yudhanto A., Lubineau G., Soutis C. The effect of z-binding yarns on the electrical properties of 3D woven composites // Composite Structures. 2017. No. 182. P. 606–616. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.09.081.
14. Saleh M.N., Yudhanto A., Potluri P. et al. Characterising the loading direction sensitivity of 3D woven composites: Effect of z-binder architecture // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2016. No. 90. P. 577–588. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.08.028.
15. Сидорина А.И., Сафронов А.М., Куцевич К.Е., Клименко О.Н. Углеродные ткани для изделий авиационной техники // Труды ВИАМ. 2020. № 12 (94). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.07.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
16. Lee L., Rudov-Clark S., Mouritz A. et al. Effect of weaving damage on the tensile properties of three-dimensional woven composites // Composite Structures. 2002. No. 57. P. 405–413. DOI: 10.1016/s0263-8223(02)00108-3.
17. Lee B., Leong K.H., Herszberg I. Effect of Weaving on the Tensile Properties of Carbon Fibre Tows and Woven Composites // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2001. No. 20 (8). P. 652–670. DOI: 10.1177/073168401772679011.
18. Cox B.N., Carter W.C., Fleck N.A. A Binary Model of Textile Composites – I. Formulation // Acta Metallurgica et Materialia. 1994. No. 42. P. 3463–3479.
19. Callus P.J., Mouritz A.P., Bannister M.K., Leong K.H. Tensile properties and failure mechanisms of 3D woven GRP composites // Composites. 1999. No. 30A. P. 1277–1287.
20. Kuo W.-S., Ko T.-H. Compressive damage in 3-axis orthogonal fabric composites // Composites. 2000. No. 31A. P. 1091–1105.
21. Leong K.H., Lee B., Herszberg I., Bannister M.K. The effect of binder path on the tensile properties and failure of multilayer woven CFRP composites // Composites Science and Technology. 2000. No. 60. P. 149–156.
22. Gerlach R., Siviour C.R., Wiegand J., Petrinic N. In-plane and through-thickness properties, failure modes, damage and delamination in 3D woven carbon fibre composites subjected to impact loading // Composites Science and Technology. 2012. No. 72. P. 397–411. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.11.032.
23. Ding Y.Q., Yan Y., McIlhagger R., Brown D. Comparison of the fatigue behavior of 2D- and 3D-woven fabric reinforced composites // Journal of Materials Processing Technology. 1995. No. 55. P. 171–177. DOI: 10.1016/0924-0136(95)01950-2.
24. Guess T.R., Reedy E.D. Jr. Comparison of Interlocked Fabric and Laminated Fabric Kevlar 49/Epoxy Composites // Journal of Composites Technology & Research. 1985. No. 7. P. 136–142.
25. Arendts F.J., Drechler K., Brandt J. Advanced textile structural composites – status and outlook // Proc. of the Int. Conf. on Advanced Composite Materials. Wollongong, 1993. P. 409–416.
26. Brandt J., Drechsler K., Arendts F.-J. Mechanical performance of composites based on various three-dimensional woven-fibre preforms // Composites Science and Technology. 1996. No. 56. P. 381–386. DOI: 10.1016/0266-3538(95)00135-2.
27. Lomov S.V., Bogdanovich A.E., Ivanov D.S. et al. A comparative study of tensile properties of non-crimp 3D orthogonal weave and multi-layer plain weave E-glass composites. Part 1: Materials, methods and principal results // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2009. No. 40. P. 1134–1143. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.03.012.
28. Cox B.N., Flanagan G. Handbook of Analytical Methods for Textile Composites. Rockwell Science Center, 1996. 161 p.
29. Lee C., Liu D. Tensile strength of stitching joint in woven glass fabrics // Journal of Engineering Materials and Technology. 1990. No. 112. P. 125–130.

30. Farley G.L., Dickinson L.C. Removal of surface loop from stitched composites can improve compression and compression-after-impact strengths // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1992. No. 11. P. 633.
31. Pankow M., Waas A.M., Yen C.-F. Modeling the response of 3D textile composites under compressive loads to predict compressive strength // *Computers, Materials and Continua*. 2012. No. 32. P. 81–106.
32. Siyuan Y., Xiuhua C. Tension-compression fatigue behavior of 3D woven composites // *IOP Conference. Series: Materials Science and Engineering*. 2018. No. 388. P. 1–6. DOI: 10.1088/1757-899x/388/1/012016.
33. Яковлев Н.О., Гуляев А.И., Лашов О.А. Трещиностойкость слоистых полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2016. № 4 (40). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12.
34. Гриневич Д.В., Яковлев Н.О., Славин А.В., Лашов О.А. Особенности моделирования расслоения полимерных композиционных материалов при отрыве // *Деформация и разрушение материалов*. 2022. № 1. С. 2–10. DOI: 10.31044/1814-4632-2022-1-2-10.
35. Шершак П.В. Особенности национальной стандартизации методов испытаний полимерных композиционных материалов // *Труды ВИАМ*. 2019. № 2 (74). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-77-88.
36. Wong R. Sandwich construction in the Starship // *Proceedings of the 37th international SAMPE symposium and exhibition*, 9–12 March, 1992. P. 186–197.
37. Mouritz A.P., Bannister M.K., Falzon P.J., Leong K.H. Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1999. Vol. 30. No. 12. P. 1445–1461. DOI: 10.1016/S1359-835X(99)00034-2.
38. Byun J.-H., Gillespie J.W., Chou T.-W. Mode I delamination of a three-dimensional fabric composite // *Delamination in Advanced Composites*. 1989. No. 1. P. 457–478.
39. Guenon V.A., Chou T.-W., Gillespie J.W. Toughness properties of a three-dimensional carbon-epoxy composite // *Journal of Materials Science*. 1989. No. 24. P. 4168–4175.
40. Steguschter G., Pingkarawat K., Wendland B., Mouritz A.P. Experimental determination of the mode I delamination fracture and fatigue properties of thin 3D woven composites // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016. No. 84. P. 308–315. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.02.008.
41. Fishpool D.T., Rezai A., Baker D. et al. Interlaminar toughness characterisation of 3D woven carbon fibre composites // *Plastics, Rubber and Composites*. 2013. No. 42. P. 108–114. DOI: 10.1179/1743289812Y.0000000036.
42. Ladani R.B., Nguyen A.T.T., Wang C.H., Mouritz A.P. Mode II interlaminar delamination resistance and healing performance of 3D composites with hybrid z-fibre reinforcement // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. No. 120. P. 21–32. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.02.010.
43. Rudov-Clark S., Mouritz A.P. Tensile fatigue properties of a 3D orthogonal woven composite // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2008. No. 39. P. 1018–1024. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.03.001.
44. Pankow M., Waas A.M., Yen C.F., Ghiorse S. Resistance to delamination of 3D woven textile composites evaluated using End Notch Flexure (ENF) tests: Cohesive zone based computational results // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011. Vol. 42. No. 12. P. 1863–1872.
45. Chou S., Wu C.-J. A study of the physical-properties of epoxy-resin composites reinforced with knitted glass-fiber fabrics // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 1992. No. 11. P. 1239–1250.
46. Walter T.R., Subhash G., Sankar B.V., Yen C.F. Monotonic and cyclic short beam shear response of 3D woven composites // *Composites Science and Technology*. 2010. No. 70. P. 2190–2197. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.08.022.
47. Kashif M., Hamdani S.T., Zubair M., Nawab Y. Effect of interlocking pattern on short beam strength of 3D woven composites // *Journal of Composite Materials*. 2019. Vol. 53. No. 20. P. 2789–2799. DOI: 10.1177/0021998319839441.
48. Zhang D., Liu X., Gu Y. et al. Effects of off-axis angle on shear progressive damage of 3D woven composites with X-ray micro-computed tomography // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 53. No. 20. P. 2789–2799. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.10.007.

49. Zhang D., Liu X., Gu Y. et al. Effects of off-axis angle on shear progressive damage of 3D woven composites with X-ray micro-computed tomography // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. No. 115. P. 311–320. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.10.007.
50. Wu X.C., Shan Z.D., Liu F., Wang Y. The Effect of Guide Sleeves on Shear Behavior of 3D Weaving Composites // *Applied Mechanics and Materials*. 2014. No. 597. P. 89–94. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.597.89.
51. Saleh M.N., Soutis C. Recent advancements in mechanical characterisation of 3D woven composites // *Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes*. 2017. No. 3. P. 1–17. DOI: 10.1186/s40759-017-0027-z.
52. Billaut F., Roussel O. Impact resistance of 3-D graphite/epoxy composites // *Proceedings of the 11 International Conference on Composite Materials*. Woodhead Publishing Ltd, 1995. Vol. 5. P. 551–558.
53. Herrick J.W., Globus R. Impact resistance multidimensional composites // *Proceedings of the 12 National SAMPE Technical Conference*. Seattle, 1980. P. 845–856.
54. Reedy E.D., Guess T.R. Additional comparisons of interlocked fabric and laminated fabric Kevlar 49/epoxy composites // *Journal of Composites Technology and Research*. 1986. No. 8. P. 163–168.
55. Susuki I., Takatoya T. Impact damage properties of 3-D carbon/hismaleimide composites // *Proceedings of the 5 Japan Int. SAMPE Symposium*, Tokyo, 28–31 Oct. 1997. P. 691–696.
56. James B., Howlett S. Enhancement of post impact structural integrity of GFRP composite by through-thickness reinforcement // *Proceedings of the 2nd European Fighting Vehicle Symposium*. Shrivenham, 1997. P. 543–571.
57. Ballistic resistant article comprising a three-dimensional interlocking woven fabric: pat. US 5,456,974; заявл. 28.02.94; опубл. 10.10.95.
58. Walter T.R., Subhash G., Sankar B.V., Yen C.F. Damage modes in 3D glass fiber epoxy woven composites under high rate of impact loading // *Composites. Part B: Engineering*. 2009. No. 40. P. 584–589. DOI: 10.1016/j.compositesb.2009.04.021.
59. Pankow M., Waas A.M., Yen C.-F. Modeling the response of 3D textile composites under compressive loads to predict compressive strength // *Computers, Materials and Continua*. 2012. No. 32. P. 81–106.
60. Voss S., Fahmy A., West H. Impact tolerance of laminated and 3 dimensionally reinforced graphite-epoxy panels // *Proceedings of the International Conference on Advanced Composite Materials*. Wollongong, 1993. P. 591–596.
61. Hart K.R., Chia P.X.L., Sheridan L.E., Wetzel E.D., Sottos N.R., White S.R. Comparison of Compression-After-Impact and Flexure-After-Impact protocols for 2D and 3D woven fiber-reinforced composites // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. No. 101. P. 471–479. DOI: 10.1016/j.compositesa.2017.07.005.
62. Jin L., Niu Z., Jin B.C. et al. Comparisons of static bending and fatigue damage between 3D angle-interlock and 3D orthogonal woven composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2012. No. 31. P. 935–945. DOI: 10.1177/0731684412450626.
63. Yu B., Bradley R.S., Soutis C. et al. 2D and 3D imaging of fatigue failure mechanisms of 3D woven composites // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015. Vol. 77. P. 37–49.
64. Ruggles-Wrenn M.B., Alnatifat S.A. Fully-reversed tension-compression fatigue of 2D and 3D woven polymer matrix composites at elevated temperature // *Polymer Testing*. 2021. No. 97. Art. 107179. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107179.
65. Ma Z., Zhang P., Zhu J. Review on the fatigue properties of 3D woven fiber/epoxy composites: testing and modelling strategies // *Journal of Industrial Textiles*. 2020. No. 51. P. 7755–7795. DOI: 10.1177/1528083720949277.
66. Linke M., Greb C., Klingele J. et al. Automating textile preforming technology for mass production of fibre-reinforced polymer (FRP) composites // *The Global Textile and Clothing Industry* / ed. by R. Shishoo. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2012. P. 171–195. DOI: 10.1533/9780857095626.171.
67. Novello E. Thermomechanical and microscopy Investigation of fatigue damage Development in a 3d e-glass/epoxy woven composite: PhD thesis. Università Degli Studi Di Padova, 2010. 208 p. URL: https://thesis.unipd.it/bitstream/20.500.12608/19185/1/master_thesis_Novello.pdf (дата обращения: 25.08.2022).

68. El-Dessouky H.M., Saleh M.N., Wang Y., Alotaibi M.S. Effect of Unit-Cell Size on the Barely Visible Impact Damage in Woven Composites // *Applied Sciences*. 2021. No. 11. Art. 2364. DOI: 10.3390/app11052364.
69. Lomov S.V., Truong Chi T., Verpoest I. Mechanical properties of non-crimp fabric (NCF) based composites: stiffness and strength // *Non-Crimp Fabric Composites* / ed. by S.V. Lomov. Amsterdam: Elsevier Science, 2011. P. 263–288. DOI: 10.1533/9780857092533.3.263.
70. Carvelli V., Gramellini G., Lomov S.V. et al. Fatigue behavior of non-crimp 3D orthogonal weave and multi-layer plain weave E-glass reinforced composites // *Composites Science and Technology*. 2010. No. 70. P. 2068–2076. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.08.002.
71. Saleh M.N., El-Dessouky H.M., Saeedifar M. et al. Compression After Multiple Low Velocity Impacts of NCF, 2D and 3D Woven Composites // *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2019. Vol. 125. Art. 105576. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105576.

References

1. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of the XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
2. Kablov E.N., Sagomonova V.A., Sorokin A.E., Tselikin V.V., Gulyaev A.I. Investigation of the structure and properties of a polymer composite material with an integrated vibration-absorbing layer. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2020, no. 3, pp. 2–9.
3. Kablov E.N., Startsev V.O. Systematical analysis of the climatic influence on mechanical properties of the polymer composite materials based on domestic and foreign sources (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
4. Mukhametov R.R., Petrova A.P. Thermosetting binders for polymer composites (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 3 (56), pp. 48–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-48-58.
5. Sorokin A.E., Ivanov M.S., Sagomonova V.A. Thermoplastic polymer composite materials based on polyetheretherketones of various manufacturers. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 04. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: July 07, 2022). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-41-50.
6. Grinevich D.V., Yakovlev N.O., Slavin A.V. The criteria of the failure of polymer matrix composites (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (79), paper no. 11. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: July 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-92-111.
7. Belinis P.G., Donetskii K.I., Lukyanenko Yu.V., Rogozhnikov V.N., Mayer Yu., Bystrikova D.V. Volume reinforcing solid-woven preforms for manufacturing of polymer composite materials (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-18-26.
8. Slavin A.V., Silkin A.N., Grinevich D.V., Yakovlev N.O. Composite materials with a 3D-reinforced structure (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 8 (114), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-113-122.
9. Yakovlev N.O., Davydenko A.N., Monakhov A.D. Damage Criteria for Predicting the Residual Fatigue Life of PCM. *Physical and Mechanical Testing, Strength and Reliability of Modern Structural and Functional Materials: Proceedings of XIV All-Rus. conf. for testing and research of the properties of materials "TestMat"*. Moscow, 2022, pp. 240–249.
10. Yakovlev N.O., Popkova E.A., Landik D.N. Deformation as a criterion for the quality of carbon fiber. *The role of fundamental research in the implementation of the Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030: materials of the VII All-Rus. sci.-tech. conf.* Moscow, 2021, pp. 198–203.
11. Tong L. *3D Fibre Reinforced Polymer Composites*. Elsevier Science, 2002, 254 p.
12. Pankow M.R. *The Deformation Response of 3D Woven Composites Subjected to High Rates of Loading*: PhD thesis. The University of Michigan, 2010, 208 p. Available at: <https://deepblue.lib.umich.edu/handle/2027.42/77889> (accessed: August 25, 2022).

13. Saleh M.N., Yudhanto A., Lubineau G., Soutis C. The effect of z-binding yarns on the electrical properties of 3D woven composites. *Composite Structures*, 2017, no. 182, pp. 606–616. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.09.081.
14. Saleh M.N., Yudhanto A., Potluri P. et al. Characterising the loading direction sensitivity of 3D woven composites: Effect of z-binder architecture. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, no. 90, pp. 577–588. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.08.028.
15. Sidorina A.I., Safronov A.M., Kutsevich K.E., Klimenko O.N. Carbon fabrics for aircraft products. *Trudy VIAM*, 2020, no. 12 (94), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: July 05, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-47-58.
16. Lee L., Rudov-Clark S., Mouritz A. et al. Effect of weaving damage on the tensile properties of three-dimensional woven composites. *Composite Structures*, 2002, no. 57, pp. 405–413. DOI: 10.1016/S0263-8223(02)00108-3.
17. Lee B., Leong K.H., Herszberg I. Effect of Weaving on the Tensile Properties of Carbon Fibre Tows and Woven Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2001, no. 20 (8), pp. 652–670. DOI: 10.1177/073168401772679011.
18. Cox B.N., Carter W.C., Fleck N.A. A Binary Model of Textile Composites – I. Formulation. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, no. 42, pp. 3463–3479.
19. Callus P.J., Mouritz A.P., Bannister M.K., Leong K.H. Tensile properties and failure mechanisms of 3D woven GRP composites. *Composites*, 1999, no. 30A, pp. 1277–1287.
20. Kuo W.-S., Ko T.-H. Compressive damage in 3-axis orthogonal fabric composites. *Composites*, 2000, no. 31A, pp. 1091–1105.
21. Leong K.H., Lee B., Herszberg I., Bannister M.K. The effect of binder path on the tensile properties and failure of multilayer woven CFRP composites. *Composites Science and Technology*, 2000, no. 60, pp. 149–156.
22. Gerlach R., Siviour C.R., Wiegand J., Petrinic N. In-plane and through-thickness properties, failure modes, damage and delamination in 3D woven carbon fibre composites subjected to impact loading. *Composites Science and Technology*, 2012, no. 72, pp. 397–411. DOI: 10.1016/j.compscitech.2011.11.032.
23. Ding Y.Q., Yan Y., McIlhagger R., Brown D. Comparison of the fatigue behavior of 2D- and 3D-woven fabric reinforced composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 1995, no. 55, pp. 171–177. DOI: 10.1016/0924-0136(95)01950-2.
24. Guess T.R., Reedy E.D. Jr. Comparison of Interlocked Fabric and Laminated Fabric Kevlar 49/Epoxy Composites. *Journal of Composites Technology & Research*, 1985, no. 7, pp. 136–142.
25. Arendts F.J., Drechler K., Brandt J. Advanced textile structural composites – status and outlook. *Proc. of the Int. Conf. on Advanced Composite Materials*. Wollongong, 1993, pp. 409–416.
26. Brandt J., Drechsler K., Arendts F.-J. Mechanical performance of composites based on various three-dimensional woven-fibre preforms. *Composites Science and Technology*, 1996, no. 56, pp. 381–386. DOI: 10.1016/0266-3538(95)00135-2.
27. Lomov S.V., Bogdanovich A.E., Ivanov D.S. et al. A comparative study of tensile properties of non-crimp 3D orthogonal weave and multi-layer plain weave E-glass composites. Part 1: Materials, methods and principal results. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, no. 40, pp. 1134–1143. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.03.012.
28. Cox B.N., Flanagan G. *Handbook of Analytical Methods for Textile Composites*. Rockwell Science Center, 1996, 161 p.
29. Lee C., Liu D. Tensile strength of stitching joint in woven glass fabrics. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 1990, no. 112, pp. 125–130.
30. Farley G.L., Dickinson L.C. Removal of surface loop from stitched composites can improve compression and compression-after-impact strengths. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1992, no. 11, p. 633.
31. Pankow M., Waas A.M., Yen C.-F. Modeling the response of 3D textile composites under compressive loads to predict compressive strength. *Computers, Materials and Continua*, 2012, no. 32, pp. 81–106.

32. Siyuan Y., Xiuhua C. Tension-compression fatigue behavior of 3D woven composites. *IOP Conference. Series: Materials Science and Engineering*, 2018, no. 388, pp. 1–6. DOI: 10.1088/1757-899x/388/1/012016.
33. Yakovlev N.O., Gulyaev A.I., Lashov O.A. Crack firmness of layered polymeric composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2016, no. 4, paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2022) DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12. (дата обращения: 26.08.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12.
34. Grinevich D.V., Yakovlev N.O., Slavin A.V., Lashov O.A. Peculiarities of modeling the delamination of polymer composite materials during separation. *Deformatsiya i razrusheniye materialov*, 2022, no. 1, pp. 2–10. DOI: 10.31044/1814-4632-2022-1-2-10.
35. Shershak P.V. National standardization specifics of polymer composites materials tests methods. *Trudy VIAM*, 2019, no. 2 (74), paper no. 08. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 26, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-77-88.
36. Wong R. Sandwich construction in the Starship. *Proceedings of the 37th international SAMPE symposium and exhibition*, 1992, pp. 186–197.
37. Mouritz A.P., Bannister M.K., Falzon P.J., Leong K.H. Review of applications for advanced three-dimensional fibre textile composites. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999, vol. 30, no. 12, pp. 1445–1461. DOI: 10.1016/S1359-835X(99)00034-2.
38. Byun J.-H., Gillespie J.W., Chou T.-W. Mode I delamination of a three-dimensional fabric composite. *Delamination in Advanced Composites*, 1989, no. 1, pp. 457–478.
39. Guenon V.A., Chou T.-W., Gillespie J.W. Toughness properties of a three-dimensional carbon-epoxy composite. *Journal of Materials Science*, 1989, no. 24, pp. 4168–4175.
40. Stegshuster G., Pingkarawat K., Wendland B., Mouritz A.P. Experimental determination of the mode I delamination fracture and fatigue properties of thin 3D woven composites. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, no. 84, pp. 308–315. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.02.008.
41. Fishpool D.T., Rezai A., Baker D. et al. Interlaminar toughness characterisation of 3D woven carbon fibre composites. *Plastics, Rubber and Composites*, 2013, no. 42, pp. 108–114. DOI: 10.1179/1743289812Y.0000000036.
42. Ladani R.B., Nguyen A.T.T., Wang C.H., Mouritz A.P. Mode II interlaminar delamination resistance and healing performance of 3D composites with hybrid z-fibre reinforcement. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, no. 120, pp. 21–32. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.02.010.
43. Rudov-Clark S., Mouritz A.P. Tensile fatigue properties of a 3D orthogonal woven composite. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, no. 39, pp. 1018–1024. DOI: 10.1016/j.compositesa.2008.03.001.
44. Pankow M., Waas A.M., Yen C.F., Ghiorse S. Resistance to delamination of 3D woven textile composites evaluated using End Notch Flexure (ENF) tests: Cohesive zone based computational results. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, vol. 42, no. 12, pp. 1863–1872.
45. Chou S., Wu C.-J. A study of the physical-properties of epoxy-resin composites reinforced with knitted glass-fiber fabrics. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1992, no. 11, pp. 1239–1250.
46. Walter T.R., Subhash G., Sankar B.V., Yen C.F. Monotonic and cyclic short beam shear response of 3D woven composites. *Composites Science and Technology*, 2010, no. 70, pp. 2190–2197. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.08.022.
47. Kashif M., Hamdani S.T., Zubair M., Nawab Y. Effect of interlocking pattern on short beam strength of 3D woven composites. *Journal of Composite Materials*, 2019, vol. 53, no. 20, pp. 2789–2799. DOI: 10.1177/0021998319839441.
48. Zhang D., Liu X., Gu Y. et al. Effects of off-axis angle on shear progressive damage of 3D woven composites with X-ray micro-computed tomography. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 53, no. 20, pp. 2789–2799. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.10.007.
49. Zhang D., Liu X., Gu Y. et al. Effects of off-axis angle on shear progressive damage of 3D woven composites with X-ray micro-computed tomography. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, no. 115, pp. 311–320. DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.10.007.

50. Wu X.C., Shan Z.D., Liu F., Wang Y. The Effect of Guide Sleeves on Shear Behavior of 3D Weaving Composites. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, no. 597, pp. 89–94. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amm.597.89.
51. Saleh M.N., Soutis C. Recent advancements in mechanical characterisation of 3D woven composites. *Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes*, 2017, no. 3, pp. 1–17. DOI: 10.1186/s40759-017-0027-z.
52. Billaut F., Roussel O. Impact resistance of 3-D graphite/epoxy composites. *Proceedings of the 11 International Conference on Composite Materials*. Woodhead Publishing Ltd, 1995, vol. 5, pp. 551–558.
53. Herrick J.W., Globus R. Impact resistance multidimensional composites. *Proceedings of the 12 National SAMPE Technical Conference*. Seattle, 1980, pp. 845–856.
54. Reedy E.D., Guess T.R. Additional comparisons of interlocked fabric and laminated fabric Kevlar 49/epoxy composites. *Journal of Composites Technology and Research*, 1986, no. 8, pp. 163–168.
55. Susuki I., Takatoya T. Impact damage properties of 3-D carbon/hismaleimide composites. *Proceedings of the 5 Japan Int. SAMPE Symposium*. Tokyo, 28–31 Oct. 1997, pp. 691–696.
56. James B., Howlett S. Enhancement of post impact structural integrity of GFRP composite by through-thickness reinforcement. *Proceedings of the 2nd European Fighting Vehicle Symposium*. Shrivenham, 1997, pp. 543–571.
57. *Ballistic resistant article comprising a three-dimensional interlocking woven fabric*: pat. US 5,456,974; filed 28.02.94; publ. 10.10.95.
58. Walter T.R., Subhash G., Sankar B.V., Yen C.F. Damage modes in 3D glass fiber epoxy woven composites under high rate of impact loading. *Composites. Part B: Engineering*, 2009, no. 40, pp. 584–589. DOI: 10.1016/j.compositesb.2009.04.021.
59. Pankow M., Waas A.M., Yen C.-F. Modeling the response of 3D textile composites under compressive loads to predict compressive strength. *Computers, Materials and Continua*, 2012, no. 32, pp. 81–106.
60. Voss S., Fahmy A., West H. Impact tolerance of laminated and 3 dimensionally reinforced graphite-epoxy panels. *Proceedings of the International Conference on Advanced Composite Materials*, Wollongong, 1993, pp. 591–596.
61. Hart K.R., Chia P.X.L., Sheridan L.E., Wetzel E.D., Sottos N.R., White S.R. Comparison of Compression-After-Impact and Flexure-After-Impact protocols for 2D and 3D woven fiber-reinforced composites. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, no. 101, pp. 471–479. DOI: 10.1016/j.compositesa.2017.07.005.
62. Jin L., Niu Z., Jin B.C. et al. Comparisons of static bending and fatigue damage between 3D angle-interlock and 3D orthogonal woven composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, no. 31, pp. 935–945. DOI: 10.1177/0731684412450626.
63. Yu B., Bradley R.S., Soutis C. et al. 2D and 3D imaging of fatigue failure mechanisms of 3D woven composites. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, vol. 77, pp. 37–49.
64. Ruggles-Wrenn M.B., Alnatifat S.A. Fully-reversed tension-compression fatigue of 2D and 3D woven polymer matrix composites at elevated temperature. *Polymer Testing*, 2021, no. 97, art. 107179. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107179.
65. Ma Z., Zhang P., Zhu J. Review on the fatigue properties of 3D woven fiber/epoxy composites: testing and modelling strategies. *Journal of Industrial Textiles*, 2020, no. 51, pp. 7755–7795. DOI: 10.1177/1528083720949277.
66. Linke M., Greb C., Klingele J. et al. Automating textile preforming technology for mass production of fibre-reinforced polymer (FRP) composites. *The Global Textile and Clothing Industry*. Ed. R. Shishoo. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2012, pp. 171–195. DOI: 10.1533/9780857095626.171.
67. Novello E. *Thermomechanical and microscopy Investigation of fatigue damage Development in a 3d e-glass/epoxy woven composite*: PhD thesis. Università Degli Studi Di Padova, 2010, 208 p. Available at: https://thesis.unipd.it/bitstream/20.500.12608/19185/1/master_thesis_Novello.pdf (accessed: August 25, 2022).

68. El-Dessouky H.M., Saleh M.N., Wang Y., Alotaibi M.S. Effect of Unit-Cell Size on the Barely Visible Impact Damage in Woven Composites. *Applied Sciences*, 2021, no. 11, art. 2364. DOI: 10.3390/app11052364.
69. Lomov S.V., Truong Chi T., Verpoest I. Mechanical properties of non-crimp fabric (NCF) based composites: stiffness and strength. *Non-Crimp Fabric Composites*. Ed. S.V. Lomov. Amsterdam: Elsevier Science, 2011, pp. 263–288. DOI: 10.1533/9780857092533.3.263.
70. Carvelli V., Gramellini G., Lomov S.V. et al. Fatigue behavior of non-crimp 3D orthogonal weave and multi-layer plain weave E-glass reinforced composites. *Composites Science and Technology*, 2010, no. 70, pp. 2068–2076. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.08.002.
71. Saleh M.N., El-Dessouky H.M., Saeedifar M. et al. Compression After Multiple Low Velocity Impacts of NCF, 2D and 3D Woven Composites. *Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, vol. 125, art. 105576. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105576.

Информация об авторах

Гриневи́ч Дми́трий Влади́мирович, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Донецкий Кирилл Игоревич, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шершак Павел Викторович, заместитель начальника лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Яковлев Николай Олегович, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Dmitry V. Grinevich, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Kirill I. Donetskiy, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.) NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Pavel V. Shershak, Deputy Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Nikolay O. Yakovlev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 23.02.2023.

The article was submitted 27.01.2023; approved and accepted for publication after reviewing 23.02.2023.

Научная статья

УДК 669.295

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-105-114

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА

В.В. Антипов¹, Д.С. Горлов¹, Д.В. Чесноков¹, П.Л. Журавлева¹, И.М. Иванов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Приведены результаты сравнительных испытаний коррозионной стойкости ионно-плазменных покрытий системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученные после вакуумного отжига и насыщения в металлической плазме для защиты титанового ортосплава ВИТ6. Проведены металлографические и металлофизические исследования после ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С на базе 10 циклов. Установлено повышение коррозионной стойкости композиции «сплав–покрытие» при применении вакуумного отжига при температуре 700 °С в течение 5 ч относительно насыщения в металлической плазме.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, ускоренные циклические коррозионные испытания, ионно-плазменные покрытия, деформируемый интерметаллидный титановый сплав

Для цитирования: Антипов В.В., Горлов Д.С., Чесноков Д.В., Журавлева П.Л., Иванов И.М. Исследование коррозионной стойкости ионно-плазменных покрытий для защиты интерметаллидного титанового сплава // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-105-114.

Scientific article

INVESTIGATION OF CORROSION RESISTANCE OF ION-PLASMA COATINGS FOR THE PROTECTION OF INTERMETALLIC TITANIUM ALLOY

V.V. Antipov¹, D.S. Gorlov¹, D.V. Chesnokov¹, P.L. Zhuravleva¹, I.M. Ivanov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Presents the results of comparative tests of corrosion resistance of ion-plasma layered coatings of the (Ti–TiN) + VSDP-13 system obtained after vacuum annealing and after saturation in metal plasma to protect the deformable intermetallic titanium ortho-alloy VIT6. Metallographic studies and studies of the phase composition were carried out after accelerated cyclic corrosion tests at a temperature of 700 °C on the basis of 10 cycles. An increase in the corrosion resistance of the alloy-coating composition was found when vacuum annealing was applied at a temperature of 700 °C for 5 hours relative to saturation in metal plasma.

Keywords: corrosion resistance, accelerated cyclic corrosion tests, ion-plasma coatings, deformable intermetallic titanium alloy

For citation: Antipov V.V., Gorlov D.S., Chesnokov D.V., Zhuravleva P.L., Ivanov I.M. Investigation of corrosion resistance of ion-plasma coatings for the protection of intermetallic titanium alloy. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-105-114.

Введение

При создании авиационной техники, преимущественно гражданского назначения, большое внимание уделяют ее противокоррозионной защите для повышения ресурса конструкций, изготовленных из металлических материалов [1]. В настоящее время материалы на основе интерметаллидной орто-фазы Ti_2AlNb представляются наиболее перспективными для применения в аэрокосмической отрасли. Преимущество данных материалов заключается в комплексном сочетании свойств, таких как низкая плотность, высокая весовая эффективность и хорошее сопротивление окислению при повышенных температурах [2]. Но при этом имеются и недостатки, характерные для интерметаллидных сплавов, а именно – низкая пластичность и неудовлетворительная технологичность как при обработке давлением, так и при резании и литье [3].

Сплавы, получаемые деформацией, на основе орторомбического алюминиды титана Ti_2AlNb (их называют орто-сплавами благодаря повышенным удельным прочностным характеристикам, жаростойкости и жаропрочности) являются в настоящее время преимущественно перспективным классом материалов для создания изделий современных авиационных двигателей, предельная рабочая температура которых находится в диапазоне от 600 до 700 °C [4, 5].

Данные материалы создают для замены жаропрочных сталей и сплавов на основе никеля, обладающих значительно большей плотностью (до 8,5 г/см³). Существенное снижение массы изделий за счет применения интерметаллидных титановых орто-сплавов может повысить экономичность, мощность и ресурс эксплуатации двигателей [6–8].

При работе современных газотурбинных двигателей (ГТД) одним из факторов, воздействующих на детали горячего тракта турбореактивного двухконтурного двигателя, является высокотемпературная коррозия, протекающая под действием хлоридов и/или серы и их соединений при температуре >600 °C. Такой вид коррозионных локальных поражений на поверхности «металл–защитное покрытие», являющихся концентраторами напряжений, может привести к преждевременному выходу из строя детали [9, 10].

За последний период пока не создано ни одного жаропрочного сплава, который был бы невосприимчив к высокотемпературной солевой коррозии (ВТСК). Не разработаны также и национальные стандарты для проведения испытаний материалов на стойкость к ВТСК, что свидетельствует о сложности решения данной проблемы. Поэтому особенно важным условием длительной безаварийной эксплуатации ГТД является высокая коррозионная стойкость жаропрочных сплавов, применяемых в конструкции двигателя, и использование эффективных конструкций защитных покрытий. При оценке перспективности применяемых материалов и защитных покрытий требуется понимание механизма коррозии при повышенных температурах, возможность ее моделирования и прогнозирования в условиях лабораторий [11].

В данной статье представлены результаты сравнительных исследований коррозионной стойкости вакуумно-дуговых слоистых покрытий системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученные после вакуумного отжига и насыщения в металлической плазме для коррозионной защиты деформируемого интерметаллидного титанового орто-сплава ВИТ6 [12–17].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ при реализации комплексной научной проблемы 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинг-покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [18].

Материалы и методы

Для проведения исследований изготовлены образцы деформируемого титанового интерметаллидного орто-сплава ВИТ6 в виде дисков диаметром 18 и 20 мм и толщиной 3 мм с отверстием для подвеса при нанесение покрытия.

Для нанесения использовали паянные к катодной оправке катоды из титанового сплава ВТ1-0 и из сплава ВСДП-13 на основе алюминия, легированного кремнием, никелем и бором. Паяный катод из титанового сплава позволит уменьшить капельную фазу при конденсации материала и тем самым снизить остаточную пористость слоев покрытия при создании барьера для молекул воздуха.

Перед нанесением покрытия на образцах деформируемого титанового интерметаллидного сплава ВИТ6 проводили поверхностную обработку в круговом и лотковом вибраторах с целью создания сжимающих напряжений в поверхностном слое и уменьшения микронеровностей.

Напыление проводили на ионно-плазменной установке МАП-3 в автоматическом режиме. Сначала наносили подслои из чередующихся твердых и мягких слоев нитрида титана и титана (их наносили дважды), а затем после смены титанового катода на катод сплава ВСДП-13 наносили верхний слой. Для сравнения первый вариант покрытия наносили по схеме конденсационно-диффузионного покрытия с последующим вакуумным отжигом в вакуумной печи ВПН-12 при температуре 700 °С и выдержкой 5 ч, а второй вариант предполагал формирование конечного состава покрытия путем насыщения в металлической плазме (повышения потенциала на образцах), тем самым увеличивалась энергия бомбардировки поверхности ионами катода сплава ВСДП-13. Таким образом наносили слоистое ионно-плазменное покрытие системы (Ti–TiN) + ВСДП-13.

Для сравнительного анализа коррозионной стойкости ионно-плазменных покрытий выбрана методика ускоренных циклических коррозионных испытаний, применяемая для сталей с максимальной рабочей температурой 650 °С.

Сравнительные ускоренные циклические коррозионные испытания образцов из деформируемого титанового интерметаллидного сплава ВИТ6 с двумя вариантами покрытий и без них проводили в камерной электропечи ПЛ 20/12,5 при температуре 700 °С в соответствии с РТМ 1.2.189–2006. Режим ускоренных циклических коррозионных испытаний отражен в работе [9]. Продолжительность испытаний 10 циклов.

Металлографические исследования образцов из указанного сплава с двумя вариантами покрытий и без них после коррозионных испытаний проводили на оптическом микроскопе с цифровой системой обработки изображения фирмы Olympus при увеличениях до $\times 500$. Шлифы перед съемкой травились раствором $15\text{HNO}_3 + 5\text{HF}$.

Качественный фазовый анализ образцов с ионно-плазменными покрытиями и без них проводили с применением дифрактометра Empyrean в стандартной геометрии Брэгга–Брентано в Cu K_α -излучении, интервал сканирования $2\theta = 20\text{--}145$ градусов.

Результаты и обсуждение

После сравнительных ускоренных циклических коррозионных испытаний проводили гравиметрические исследования, в результате которых построены гистограммы удельного изменения массы образцов с покрытиями и без них с продуктами коррозии и после их удаления.

Зависимость удельного изменения массы образцов из деформированного титанового интерметаллидного сплава ВИТ6 без покрытия и с покрытиями после 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С с продуктами коррозии и без них представлена на рис. 1.

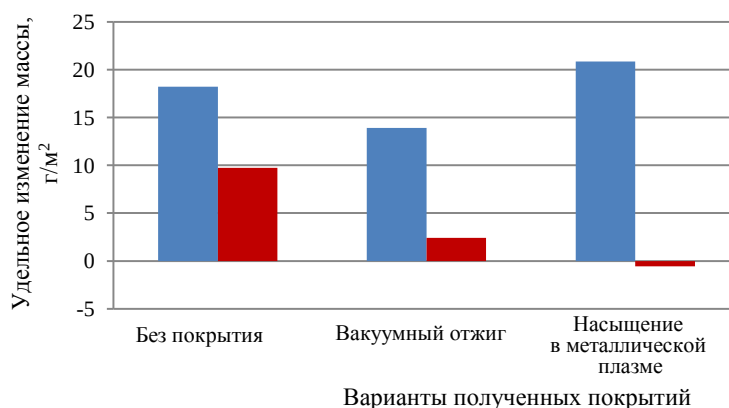


Рис. 1. Зависимость удельного изменения массы образцов из деформированного титанового интерметаллидного сплава ВИТ6 без покрытия и с покрытиями после 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С с продуктами коррозии (■) и без них (■)

Исходя из того, что на рис. 1 представлены гистограммы удельного изменения массы образцов из деформированного титанового интерметаллидного сплава ВИТ6 без покрытия и с покрытиями после 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С с продуктами коррозии и без них, то и анализ полученных результатов целесообразно проводить отдельно.

Показано, что минимальное значение удельного изменения массы (13,9 г/м²) – у образца из сплава ВИТ6 со слоистым ионно-плазменным покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным после вакуумного отжига. Этот показатель в 1,3 раза меньше показателя образца из сплава ВИТ6 без покрытия и в 1,5 раза меньше показателя образца из сплава ВИТ6 с покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным путем насыщения в металлической плазме.

Аналогичным образом коррелируют данные с образцами после удаления продуктов коррозии: значение удельного изменения массы (2,4 г/м²) образца из сплава ВИТ6 со слоистым ионно-плазменным покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным после вакуумного отжига при температуре 700 °С и выдержки 5 ч, в 4 раза меньше значения для образца из сплава ВИТ6 без покрытия, но в 4,5 раза больше значения для образца из сплава ВИТ6 с покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным путем насыщения, – удельное изменение массы имеет отрицательное значение: –0,5 г/м².

Данные результаты свидетельствуют о защитном эффекте в условиях солевой коррозии покрытия системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученного после вакуумного отжига на образце из сплава ВИТ6. Установлено также существенное преимущество технологии получения покрытия системы (Ti–TiN) + ВСДП-13 с использованием вакуумного отжига для формирования окончательной структуры перед технологией насыщения. По-видимому, при насыщении сформирована нестабильная структура покрытия из-за недостаточной энергии при регулировании вольт-амперных характеристик.

В подтверждение полученных данных на рис. 2 представлен внешний вид образцов из деформированного титанового интерметаллидного сплава ВИТ6 без покрытия и с покрытиями после 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С после удаления продуктов коррозии.

Видно, что на образце из указанного сплава без покрытия вся поверхность покрыта осветленной пленкой с мелкими точками серого цвета. По-видимому, пленка состоит из плотных шпинелей, возникших в результате взаимодействия продуктов коррозии с агрессивным раствором соли NaCl под воздействием повышенной температуры.

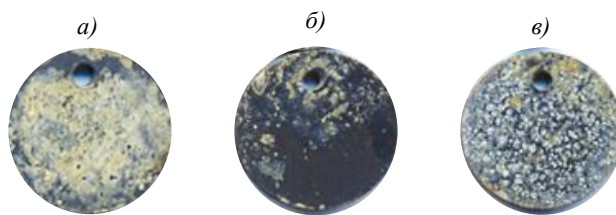


Рис. 2. Внешний вид образцов из деформированного титанового интерметаллидного сплава ВИТ6 без покрытия (а) и с покрытиями, полученными после вакуумного отжига (б) и насыщения в рабочей камере установки МАП-3 (в) после 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С после удаления продуктов коррозии

На поверхности образца из сплава ВИТ6 со слоистым ионно-плазменным покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным после вакуумного отжига, наблюдается темно-серая пленка с редкими вкраплениями светлых точек. Внешний вид данного образца визуально отличается от внешнего вида образца из сплава ВИТ6 с покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным путем насыщения: темно-серый фон и наличие очень большого количества светлых точек, которые равномерно распределены по всей поверхности.

Для подтверждения полученных данных для деформированного интерметаллидного титанового сплава ВИТ6 без покрытия и с двумя вариантами покрытий после проведения 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С после удаления продуктов коррозии, изготовлены микрошлифы.

Микроструктуры указанного сплава без покрытия и с двумя вариантами покрытий представлены на рис. 3.

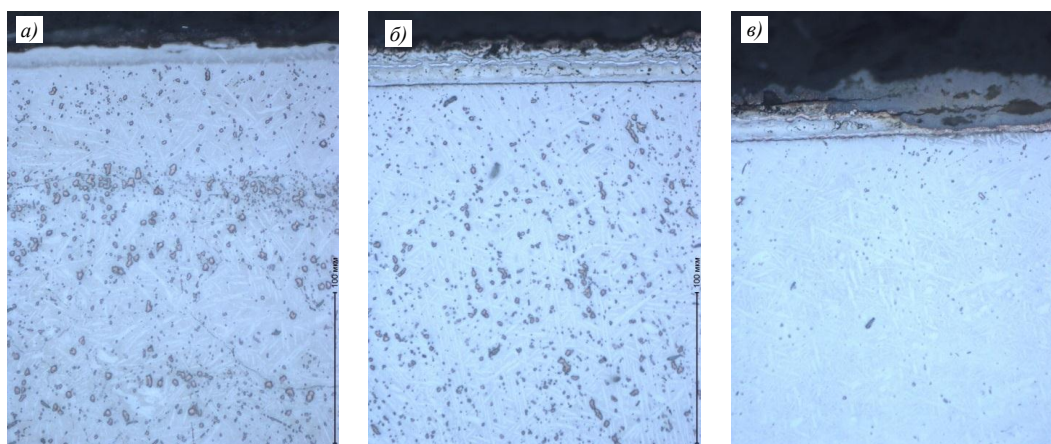


Рис. 3. Микроструктуры деформированного интерметаллидного титанового орто-сплава ВИТ6 без покрытия (а) и с двумя вариантами покрытий, полученных после вакуумного отжига (б) и насыщения в рабочей камере установки МАП-3 (в) после 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С после удаления продуктов коррозии

Установлено, что на микроструктуре сплава ВИТ6 без покрытия четко видны альфированная зона (толщиной ~8 мкм), а также оксидная пленка толщиной 10 мкм, образовавшаяся при взаимодействии продуктов окисления поверхностных слоев данного сплава с 3%-ным раствором NaCl при повышенной температуре.

На микроструктуре образца из сплава ВИТ6 со слоистым ионно-плазменным покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным после вакуумного отжига, очень четко видна граница раздела «сплав–покрытие», как, впрочем, и на образце из сплава

ВИТ6 с покрытием, полученным путем насыщения, что является следствием применения поверхностной обработки данных образцов перед нанесением покрытия в круговом и лотковом вибраторе. Кроме того, видна слоистая структура, полученная в результате технологического приема периодической подачи реакционного газа азота в рабочую камеру ионно-плазменной установки во время распыления паяного катода из сплава ВТ1-0. Толщина покрытия составила ~30 мкм. На границе «покрытие–атмосфера» наблюдается окисленный слой, состоящий из продуктов окисления покрытия после взаимодействия с 3%-ным раствором NaCl при повышенной температуре. Толщина зоны окисления покрытия составила ~5 мкм.

На микроструктуре образца из сплава ВИТ6 со слоистым ионно-плазменным покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным путем насыщения, видна зона с окислением покрытия практически по всей его толщине, а также наблюдается увеличение толщины окисленной зоны покрытия после взаимодействия с 3%-ным раствором NaCl при повышенной температуре.

Металлографический анализ подтвердил данные гравиметрического анализа и наглядно показал преимущество применения вакуумного отжига для формирования более стойкой структуры для защиты деформированного интерметаллидного титанового орто-сплава ВИТ6 от солевой коррозии.

Для оценки влияния технологии нанесения на фазовый состав покрытий в исходном состоянии и после проведения ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °C проведен рентгеноструктурный анализ.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что после нанесения покрытия системы (Ti–TiN) + ВСДП-13 с вакуумным отжигом на образце из сплава ВИТ6 формируется поверхностный слой, содержащий интерметаллидные фазы Al_3Ti , Ti_3Al (α_2), $TiAl$ (γ), $TiAl_2$ и незначительное количество силицида титана Ti_5Si_3 . После нанесения покрытия системы (Ti–TiN) + ВСДП-13 с применением насыщения основная фаза, формирующая поверхностный слой, – интерметаллид Al_3Ti с небольшим содержанием α -Ti и Al_3Ni .

После проведения 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °C и удаления продуктов коррозии на поверхности образца из сплава ВИТ6 без покрытия окисленный слой содержит шпинель $NbNaO_3$ и оксид TiO_2 (рутил), а также сложный оксид Ti_3AlNaO_8 и оксид Al_2O_3 в меньшем количестве. На образцах из сплава ВИТ6 со слоистым покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным двумя вариантами, после проведения 10 циклов ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °C и удаления продуктов коррозии, окисленный слой состоит из оксидов титана – рутила и анатаза, с частичным сохранением основной интерметаллидной фазы покрытий Al_3Ti . В небольшом количестве в поверхностном слое образцов содержатся соединения Ni_4Ti_3 и Al_2O_3 .

В результате исследований установлено, что при вакуумном отжиге при температуре 700 °C в течение 5 ч на поверхности сплава в исходном состоянии формируется структура покрытия системы (Ti–TiN) + ВСДП-13 с широким спектром фаз – в частности, с самой жаростойкой для поверхностного слоя покрытия фазой Al_3Ti относительно технологии насыщения. После проведения ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °C в течение 10 циклов и после удаления продуктов коррозии на поверхности деформированного интерметаллидного титанового сплава ВИТ6 остается плотная оксидная пленка, состоящая из шпинели $NbNaO_3$ и оксида TiO_2 , а также сложного оксида Ti_3AlNaO_8 и оксида Al_2O_3 . Такие соединения не образуются на поверхности покрытия системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученного как вакуумным отжигом, так и путем насыщения на образцах сплава ВИТ6 после проведения ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °C в течение 10 циклов и

после удаления продуктов коррозии. У данных образцов – идентичный фазовый состав после проведения испытаний, который сформировался при повышенной температуре и выдержке.

Заключения

Приведены результаты работ по защите деформируемого интерметаллидного титанового орто-сплава ВИТ6 от солевой коррозии путем варьирования технологии нанесения ионно-плазменного слоистого покрытия системы (Ti–TiN) + ВСДП-13. Оценку коррозионной стойкости сплава ВИТ6 делали после проведения сравнительных ускоренных циклических коррозионных испытаний при температуре 700 °С на базе 10 циклов. Сравнивали образцы сплава ВИТ6 без покрытия и с ионно-плазменными покрытиями, полученными после вакуумного отжига при температуре 700 °С в течение 5 ч и после насыщения в металлической плазме.

Анализ данных коррозионных испытаний образцов с продуктами коррозии показал защитный эффект от применения покрытия, полученного по технологии вакуумного отжига, с удельным изменением массы 13,9 г/м², что в 1,3 раза меньше по сравнению со значениями образца из сплава ВИТ6 без покрытия и в 1,5 раза меньше по сравнению со значениями образца из сплава ВИТ6 с покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным путем насыщения.

Если рассматривать результаты коррозионных испытаний после удаления продуктов коррозии, то также наблюдается защитный эффект от применения покрытия, полученного по технологии вакуумного отжига, со значением удельного изменения массы 2,4 г/м², что в 4 раза меньше по сравнению с образцом из сплава ВИТ6 без покрытия, но в 4,5 раза больше по сравнению с образцом из сплава ВИТ6 с покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным путем насыщения, – показатель рассматриваемой характеристики имеет отрицательное значение: –0,5 г/м². Данные значения свидетельствуют о деградации структуры покрытия и частичном скалывании и осыпании.

Внешний вид образцов косвенно подтверждает данные гравиметрического анализа. Значительно меньшее количество коррозионных повреждений поверхности наблюдается на образце из сплава ВИТ6 со слоистым ионно-плазменным покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным после вакуумного отжига, по сравнению с образцом без покрытия и с покрытием, полученным насыщением из металлической плазмы.

Металлографический анализ показал разные структуры деформируемого интерметаллидного титанового орто-сплава ВИТ6 без покрытия и с ионно-плазменными слоистыми покрытиями системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученными после вакуумного отжига при температуре 700 °С в течение 5 ч и после насыщения в металлической плазме. На микроструктуре образца из сплава ВИТ6 без покрытия четко видны альфированная зона (толщиной ~8 мкм), а также оксидная пленка толщиной 10 мкм, образовавшаяся при взаимодействии продуктов окисления поверхностных слоев сплава ВИТ6 с 3%-ным раствором NaCl при повышенной температуре. На микроструктуре образца из сплава ВИТ6 со слоистым ионно-плазменным покрытием системы (Ti–TiN) + ВСДП-13, полученным после вакуумного отжига, очень четко видна граница раздела «сплав–покрытие», как и на образце из сплава ВИТ6 с покрытием, полученным путем насыщения, что является следствием применения поверхностной обработки образцов из данного сплава перед нанесением покрытия в круговом и лотковом вибраторах. Толщина покрытия составила 30 мкм.

Рентгеноструктурным анализом установлены формирующиеся фазы после нанесения покрытия системы (Ti–TiN) + ВСДП-13 с варьированием технологии. После вакуумного отжига при температуре 700 °С в течение 5 ч, формируется поверхностный

слой покрытия с интерметаллидными фазами Al_3Ti , Ti_3Al (α_2), TiAl (γ), TiAl_2 и незначительным количеством силицида титана Ti_5Si_3 ; после насыщения в металлической плазме – Al_3Ti с небольшим содержанием $\alpha\text{-Ti}$ и Al_3Ni .

После проведения коррозионных испытаний и удаления продуктов коррозии на поверхности образца сплава ВИТ6 без покрытия окисленный слой содержит шпинель NbNaO_3 и оксид TiO_2 (рутил), а также сложный оксид $\text{Ti}_3\text{AlNaO}_8$ и оксид Al_2O_3 в меньшем количестве. На поверхности покрытий, полученных по разным технологиям, окисленный слой состоит из оксидов титана – рутила и анатаза, с частичным сохранением основной интерметаллидной фазы покрытий Al_3Ti . В небольшом количестве в поверхностном слое образцов содержатся соединения Ni_4Ti_3 и Al_2O_3 .

Очевидным преимуществом для повышения коррозионной стойкости деформированного интерметаллидного титанового сплава ВИТ6 является применение защитного покрытия системы $(\text{Ti-TiN}) + \text{ВСДП-13}$ толщиной 30 мкм, полученного по ионно-плазменной технологии с формированием окончательной структуры с помощью вакуумного отжига.

Список источников

1. Антипов В.В., Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Фомина М.А., Французова Т.П., Козлов И.А. 90-летняя практика противокоррозионной защиты // Труды ВИАМ. 2022. № 6 (112). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-108-126.
2. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
3. Ночовная Н.А., Ширяев А.А., Шарапкин Д.С. Комплекс механических и эксплуатационных свойств катаных заготовок из псевдо- β -титанового сплава ВТ47 // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 3 (68). Ст. 05. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-50-59.
4. Григоренко С.Г., Григоренко Г.М., Задорожнюк О.М. Интерметаллиды титана. Особенности, свойства применения (обзор) // Современная электрометаллургия. 2017. № 3 (128). С. 51–58. DOI: 10.15407/sem2017.03.08.
5. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti-Al-Sn-Zr-Si - β -стабилизаторы // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
6. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Кучеряев В.В. и др. Термомеханическое поведение интерметаллидных сплавов систем Ni-Al-Co и Ti-Al-Nb при изотермической деформации // Письма о материалах. 2016. Т. 6. № 3 (23). С. 189–194. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-3-189-194.
7. Капустин В.И., Захарченко К.В., Черепанова В.К., Шаяпов В.Р. Исследование диссипативных процессов сплава ВТ6 при усталости // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 4 (69). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-96-111.
8. Полькин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана // Технология легких сплавов. 2010. № 2. С. 59–15.
9. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. № 6. С. 70–81.
10. Каблов Е.Н., Кутырев А.Е., Вдовин А.И., Козлов И.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование возможности возникновения контактной коррозии в паяных соединениях, используемых в конструкции двигателей авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). Ст. 01. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.
11. Шубин И.Ю., Никитин Я.Ю., Пучков Ю.А. и др. Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии жаропрочного и интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2020. № 6. С. 83–105. DOI: 10.18698/0236-3941-2020-6-83-105.

12. Еремин Е.Н., Юров В.М., Лауринас В.Ч., Сыздыкова А.Ш. Влияние технологических параметров нанесения многоэлементных ионно-плазменных покрытий на их качество // Омский научный вестник. 2019. № 4 (166). С. 9–13. DOI: 10.25206/1813-8225-2019-166-9-13.
13. Хамин О.Н., Лавро В.Н. Использование ионно-плазменных покрытий для пайки титановых сплавов со сталями // Современные материалы, техника и технологии. 2019. № 4 (26). С. 196–201.
14. Лавро В.Н. Исследование влияния технологических параметров нанесения ионно-плазменных покрытий на их качество // Современные материалы, техника и технологии. 2018. № 4 (19). С. 63–69.
15. Мухин В.С., Будилов В.В., Шехтман С.Р. Методология создания покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами и технологии их нанесения на лопатки компрессора ГТД // Вестник УГАТУ. 2012. № 5 (50). Ст. 16. С. 149–153.
16. Терюкалова Н.В., Новицкая О.С., Сизова О.В. Микроструктура и триботехнические свойства многослойных ионно-плазменных покрытий CrN–TiN // Международный научно-исследовательский журнал. 2021. № 12 (114). Ч. 1. С. 81–85. DOI: 10.23670/IRJ.2021.114.12.011.
17. Доронин О.Н., Горлов Д.С., Азаровский Е.Н., Кочетков А.С. Исследование структуры и свойств жаростойкого покрытия при высокотемпературной деформации образцов из интерметаллидного титанового сплава // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 1 (62). Ст. 06. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 26.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-61-70.
18. 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.

References

1. Antipov V.V., Duyunova V.A., Oglodkov M.S., Fomina M.A., Frantsuzova T.P., Kozlov I.A. 90-year practice of anticorrosive protection. *Trudy VIAM*, 2022, no. 6 (112), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 26, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-6-108-126.
2. Nochovnaya N.A., Bazyleva O.A., Kablov D.E., Panin P.V. *Intermetallic alloys based on titanium and nickel*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 308 p.
3. Nochovnaya N.A., Shiryaev A.A., Sharapkin D.S. Complex of mechanical and operational properties of rolled blanks from metastable- β -titanium alloy VT47. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 05. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 26, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-3-50-59.
4. Grigorenko S.G., Grigorenko G.M., Zadorozhnyuk O.M. Titanium intermetallics. Features, application properties (review). *Sovremennaya elektrometallurgiya*, 2017, no. 3 (128), pp. 51–58. DOI: 10.15407/sem2017.03.08.
5. Kablov E.N., Kashapov O.S., Medvedev P.N., Pavlova T.V. Study of a $\alpha + \beta$ -titanium alloy based on a system of Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -stabilizing alloying elements. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
6. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kucheryaev V.V. Thermomechanical behavior of intermetallic alloys of Ni–Al–Co and Ti–Al–Nb systems during isothermal deformation. *Pisma o materialakh*, 2016, vol. 6, no. 3 (23), pp. 189–194. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-3-189-194.
7. Kapustin V.I., Zakharchenko K.V., Cherepanova V.K., Shayapov V.R. Investigation of dissipative processes of VT6 alloy under fatigue. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (69), paper no. 09. (accessed: January 26, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-4-96-111.
8. Polkin I.S., Grebenyuk O.N., Salenkov V.S. Intermetallic compounds based on titanium. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2010, no. 2, pp. 59–15.
9. Kablov E.N., Nikiforov A.A., Demin S.A., Chesnokov D.V., Vinogradov S.S. Promising coatings for corrosion protection of carbon steels. *Stal*, 2016, no. 6, pp. 70–81.
10. Kablov E.N., Kutyrev A.E., Vdovin A.I., Kozlov I.A., Afanasyev-Khodykin A.N. The research of possibility of galvanic corrosion in brazed connections used in aviation engine construction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 01. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 26, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-3-13.

11. Shubin I.Yu., Nikitin Ya.Yu., Puchkov Yu.A. et al. Investigation of resistance to high-temperature gas and salt corrosion of heat-resistant and intermetallic titanium alloy VTI-4. *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman. Ser.: Mechanical engineering*, 2020, no. 6, pp. 83–105. DOI: 10.18698/0236-3941-2020-6-83-105.
12. Eremin E.N., Yurov V.M., Laurinas V.Ch., Syzdykova A.Sh. Influence of technological parameters of application of multi-element ion-plasma coatings on their quality. *Omskiy nauchnyy vestnik*, 2019, no. 4 (166), pp. 9–13. DOI: 10.25206/1813-8225-2019-166-9-13.
13. Khamin O.N., Lavro V.N. The use of ion-plasma coatings for soldering titanium alloys with steels. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2019, no. 4 (26). pp. 196–201.
14. Lavro V.N. Investigation of the influence of technological parameters of applying ion-plasma coatings on their quality. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2018, no. 4 (19), pp. 63–69.
15. Mukhin V.S., Budilov V.V., Shekhtman S.R. Methodology for creating coatings with improved performance properties and technologies for their application to the blades of a gas turbine engine compressor. *Vestnik UGATU*, 2012, no. 5 (50), art. 16, pp. 149–153.
16. Terukalova N.V., Novitskaya O.S., Sizova O.V. Microstructure and tribotechnical properties of multilayer CrN–TiN ion-plasma coatings. *Mezhdunarodny nauchno-issledovatel'skiy zhurnal*, 2021, no. 12 (114), part 1, pp. 81–85. DOI: 10.23670/IRJ.2021.114.12.011.
17. Doronin O.N., Gorlov D.S., Azarovskiy E.N., Kochetkov A.S. Study of the structure and properties of a heat-resistant coating at high-temperature deformation of samples from titanium intermetallic alloy. *Aviation materials and technology*, 2021, no. 1 (62), paper no. 06. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 26, 2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-61-70.
18. Kablov E.N. The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period to 2030. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2012, no. S, pp. 7–17.

Информация об авторах

Антипов Владислав Валерьевич, заместитель генерального директора по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Горлов Дмитрий Сергеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Чесноков Дмитрий Владимирович, начальник лаборатории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Журавлева Полина Леонидовна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Иванов Иван Максимович, техник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladislav V. Antipov, Deputy Director General for Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Dmitry S. Gorlov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Dmitry V. Chesnokov, Head of Laboratory, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Polina L. Zhuravleva, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Ivan M. Ivanov, Technician, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 15.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.03.2023.

The article was submitted 15.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 01.03.2023.

Научная статья

УДК 669.018, 543.423

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-115-129

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ ТИТАНОВЫХ ОРТО-СПЛАВОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. Часть 1*Р.М. Дворецков¹, Е.Б. Алексеев¹, Ф.Н. Карачевцев¹, Т.Н. Загвоздкина¹*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Предложена методика определения элементов основы Ti, Nb, Al и легирующих элементов Mo, V, Zr, W, Ta в титановых орто-сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Выбраны свободные от существенных спектральных наложений аналитические линии элементов, а также спектральные линии внутреннего стандарта. Оценены пределы обнаружения элементов. Проведена оценка метрологических характеристик методики с использованием модельных растворов, а также правильности разработанной методики с помощью стандартных образцов.

Ключевые слова: аналитический контроль, химический анализ, титановые сплавы, интерметаллиды титана, орто-сплавы, атомно-эмиссионная спектроскопия, индуктивно связанная плазма

Для цитирования: Дворецков Р.М., Алексеев Е.Б., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Анализ химического состава интерметаллидных титановых орто-сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Часть 1 // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-115-129.

Scientific article

ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF INTERMETALLIC TITANIUM ORTHO-ALLOYS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY. Part 1*R.M. Dvoretzskov¹, E.B. Alekseev¹, F.N. Karachevtsev¹, T.N. Zagvozdina¹*

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. A technique is proposed for determining the base elements Ti, Nb, Al and alloying elements Mo, V, Zr, W, Ta in ortho-titanium alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Analytical lines of elements free from significant spectral overlaps are chosen. The spectral lines of the internal standard were selected. The limits of detection of elements are estimated. The metrological characteristics of the technique were evaluated using model solutions. The correctness of the developed methodology was assessed using standard samples.

Keywords: analytical control, chemical analysis, titanium alloys, titanium intermetallics, ortho-alloys, atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma

For citation: Dvoretzskov R.M., Alekseev E.B., Karachevtsev F.N., Zagvozdina T.N. Analysis of the chemical composition of intermetallic titanium ortho-alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Part 1. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-115-129.

Введение

В последнее время в авиационной отрасли большое внимание уделяется вопросам энергосбережения и надежности, сокращения вредных выбросов в окружающую среду, снижения массы и увеличения ресурса работы двигателей [1, 2]. Поэтому для удовлетворения потребностей авиационной отрасли постоянно увеличивается спрос на легкие, прочные и экологичные материалы [3]. Одним из наиболее перспективных направлений в разработке подобных материалов являются алюминиды титана на основе интерметаллидных соединений систем Ti–Al (TiAl и Ti₃Al), а также Ti–Al–Nb (Ti₂AlNb) [4, 5]. Уникальность данных материалов обусловлена сочетанием их физических и эксплуатационных свойств, которое принципиально недостижимо в традиционных жаропрочных титановых сплавах или в авиационных никелевых жаропрочных сплавах [6].

Алуниниды титана обладают высокими удельными характеристиками, а также повышенным сопротивлением окислению за счет формирования на их поверхности сплошной оксидной пленки, состоящей из Al₂O₃, TiO₂ или AlNbO₄, которая препятствует диффузии кислорода [7, 8].

В настоящее время в авиационной промышленности уже нашли применение сплавы на основе интерметаллида TiAl (гамма-сплавы). Основными преимуществами таких интерметаллидных сплавов являются низкая плотность, высокие жаропрочность и жаростойкость [9]. Однако гамма-сплавы системы Ti–Al не лишены недостатков, им свойственны низкие пластичность и технологичность при обработке давлением [10].

В свою очередь, разработаны и на данном этапе находятся на стадии промышленного внедрения деформируемые интерметаллидные титановые сплавы на основе орторомбического интерметаллида Ti₂AlNb (орто-сплавы), которые обладают более высоким комплексом механических, конструкционных и эксплуатационных свойств по сравнению со сплавами на основе соединений Ti₃Al и TiAl [11–13].

Интерметаллид Ti₂AlNb и сплавы на его основе имеют более высокую температуру плавления, лучшую теплопроводность, наиболее низкий коэффициент линейного термического расширения, а также большую прочность и, что очень важно, повышенные пластические и технологические свойства, по сравнению с алюминидами Ti₃Al, TiAl и сплавами на их основе [14].

В сплав к матричным элементам, образующим интерметаллидное соединение орторомбического алюминида титана Ti₂AlNb, могут быть введены добавки таких элементов, как Mo, V, Zr, W, Ta и др. [15].

В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ уже разработаны сплавы марок ВТИ-4, ВИТ1, ВИТ5, ВИТ6 на основе системы Ti–Al–Nb и исследования в данной области продолжаются. Из орто-сплавов изготавливают большой сортамент деформируемых полуфабрикатов (крупные штамповки, заготовки лопаток, листы, ленту и фольгу) с обширным диапазоном механических свойств [16]. Сплавы серии ВТИ и ВИТ рекомендованы разработчиками для изготовления таких деталей, как сопловые лопатки, корпусные и статорные детали авиадвигателей, облегченные панели и модули аэрокосмических конструкций с рабочей температурой до 650–700 °С [17].

Выплавку интерметаллидных титановых сплавов типа ВТИ и ВИТ осуществляют как минимум тройным вакуумно-дуговым переплавом [18]. Проведение многократных вакуумно-дуговых переплавов направлено на растворение тугоплавких легирующих элементов и формирование однородного химического состава и структуры по всему объему слитков. От выбранных режимов выплавки слитков во многом зависит конечное качество готовых полуфабрикатов и деталей изделий. Поэтому перед технологиями стоит очень серьезная задача по обеспечению растворения тугоплавких элементов, однородному перемешиванию всех легирующих элементов, достижению точного состава в необходимом диапазоне концентраций и формированию мелкозернистой структуры на последнем переплаве, поскольку все эти факторы оказывают существенное влияние на

качество слитков и механические свойства полуфабрикатов, изготовленных из них. В случае неправильно выбранных параметров выплавки или исходных лигатур в слитках могут оставаться нерастворившиеся включения тугоплавких элементов (рис. 1, *а*), зоны химической неоднородности в макрообъемах (рис. 1, *б*) и ликвационные неоднородности, приводящие в конечном полуфабрикате/изделии к неравномерному выпадению фаз (рис. 1, *в*, *г*). В то время как химическая и структурная неоднородность может приводить к значительному разбросу свойств заготовок, а значит и к снижению ресурса деталей, наличие тугоплавких включений вовсе недопустимо по причине того, что может привести к разрушению деталей в процессе эксплуатации.

Таким образом, качественно выплавленный слиток и многостадийный контроль химического состава являются залогом успешной работы детали.

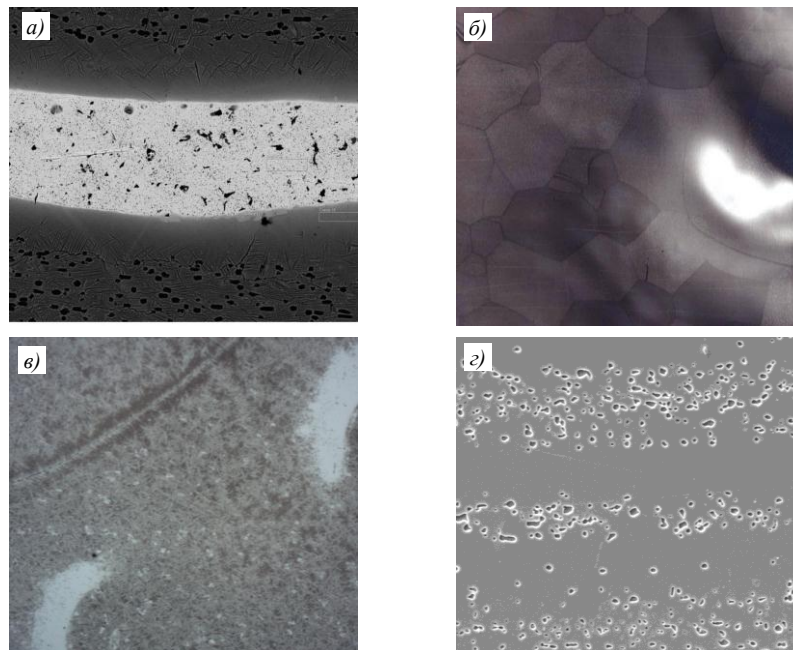


Рис. 1. Возможные дефекты слитков (*а–в*) и полуфабрикатов (*г*) из интерметаллидных титановых сплавов в случае неправильно подобранных режимов выплавки: *а* – не растворившееся тугоплавкое включение чистого ниобия; *б* – химическая неоднородность; *в*, *г* – зоны неравномерного выделения фаз в результате локальной ликвационной неоднородности (*а*, *г* – растровая электронная микроскопия; *б*, *в* – оптическая микроскопия)

Для того чтобы обеспечить своевременное получение информации о химическом составе сплавов в процессе разработки и производства необходим аналитический контроль [19]. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов [20]. Для контроля химического состава на каждой стадии технологического процесса изготовления сплавов из интерметаллидов титана необходимы доступные многоэлементные методики, позволяющие определять элементы основы, легирующие добавки и примесные элементы [21].

Ранее для определения массовой доли титана, алюминия, ниобия, молибдена, ванадия, циркония и др. элементов титановых сплавов использовали методики, подробно описанные в серии ГОСТ 19863.1–16 с применением таких методов анализа, как титриметрия, комплексонометрия, фотометрия, гравиметрия и атомная абсорбция. Все перечисленные в ГОСТ 19863 методики позволяют проводить определение только одного соответствующего элемента, поэтому такой анализ является длительным по времени, а также трудоемким. Кроме того, применимы эти методики для узких интервалов массовых долей элементов (табл. 1).

Примерный химический состав некоторых интерметаллидных титановых орто-сплавов и диапазоны содержания элементов по действующим нормативным документам (НД) на анализ титановых сплавов [22–24]

Элемент	Массовая доля элементов, %, в сплаве и НД				
	ВТИ-4	ВИТ1	по ГОСТ 23902	по ГОСТ 19863	по ASTM E2371
Ti	Основа	Основа	–	40–50	–
Nb	40	40	–	0,1–5	0,008–0,1
Al	12	11	0,004–8	0,1–10	0,009–8
Mo	1	1,5	0,006–10	0,01–15; 28–36	0,004–6,0
V	1	–	0,002–6	0,1–6	0,01–15,0
Zr	1	1,5	0,006–10	0,02–20	0,003–4,0
Ta	–	1,5	–	–	0,01–0,1
W	–	1,5	–	0,1–6	0,01–0,1

Для быстрого совместного определения массовых долей групп элементов в исследуемом металлургическом объекте часто применяют методы анализа, основанные на детектировании излучения на характеристических спектральных линиях элементов.

Например, ГОСТ 23902 устанавливает требования к методам спектрального анализа с дуговым или искровым источником возбуждения спектральных линий в твердых металлических образцах, в том числе для определения Al, Mo, V, Zr и других элементов в деформируемых и литейных титановых сплавах. Однако модели спектрометров, используемые в этом нормативном документе, устарели и давно сняты с производства. Кроме того, появились новые системы легирования, в том числе сплавы на основе интерметаллических соединений титана. В настоящее время отсутствуют твердотельные стандартные образцы, необходимые для искрового оптико-эмиссионного анализа и рентгенофлуоресцентного анализа химического состава современных марок титановых интерметаллидов.

Среди зарубежных нормативных документов можно выделить ASTM E2371, который регламентирует применение атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) для определения массовых долей содержания элементов в титановых сплавах зарубежных марок. Другая методика АЭС ИСП анализа титановых сплавов описана в работе [25].

Из данных табл. 1 видно, что используемые в данное время НД не учитывают изменения интервалов содержания элементов в современных титановых сплавах.

Таким образом, на данном этапе в аналитическом контроле титановых сплавов отечественных марок, в том числе интерметаллидных орто-сплавов, актуальной задачей является разработка современных методик анализа химического состава. При этом при разработке и производстве таких многоэлементных объектов, как интерметаллидные титановые орто-сплавы, требуются и многоэлементные методы анализа, не слишком длительные по времени и автоматизированные, охватывающие обширные концентрационные диапазоны и обладающие высокими точностью и чувствительностью [26].

Большое распространение в аналитической практике получил метод атомно-эмиссионной спектроскопии (или спектрометрии) с плазменным источником возбуждения в магнитном поле [27], который обладает возможностью совместного определения большого количества элементов. Для большинства металлов нижний уровень определяемых концентраций составляет 10^{-4} % (по массе), поэтому сильными сторонами этого метода являются высокие метрологические характеристики. Анализируемая проба для АЭС ИСП готовится в виде раствора на этапе пробоподготовки – это важный этап анализа, который необходимо подробно исследовать. Работа с растворами позволяет смоделировать состав любого сплава с помощью моноэлементных растворов ионов элементов, а также использовать такие растворы для градуировки и контроля правильности количественного анализа [28].

Цель данной работы – разработка методического подхода для определения массовой доли Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Ta, W в титановых орто-сплавах методом АЭС ИСП, который включает [29]:

- исследование спектральных интерференций и выбор наиболее пригодных для детектирования аналитического сигнала линий;
- выбор элемента для внутреннего стандарта;
- оценку метрологических характеристик (предел определения, показатель повторяемости) с использованием модельных составов;
- сравнение аксиального и радиального режимов обзора плазмы при определении основных элементов;
- исследование способов пробоподготовки сплавов (в том числе выбор массы навески, выбор кислот, объем реагентов, продолжительность растворения в микроволновой системе);
- использование стандартных образцов и образцов сравнения для контроля правильности анализа.

Работа проведена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [30].

Материалы и методы

Определение массовой доли элементов выполняли на спектрометре Agilent 5100 в режиме аксиального и радиального (в случае титана) обзора плазмы. С учетом рекомендаций производителя прибора, использованы следующие рабочие параметры: мощность плазмы 1,2 кВт; расход плазмообразующего потока газа 12 л/мин; расход газа, подаваемого на распылитель: 0,7 л/мин. Применяли газ аргон марки ВЧ чистотой 99,998 % (объемн.).

Для исследования спектральных интерференций и определения метрологических показателей предложенной методики использовали растворы, моделирующие составы реальных орто-сплавов. Для приготовления моделей использовали государственные стандартные образцы растворов-моноэлементов.

При выборе необходимой массы навески и разбавления учитывали содержание определяемых элементов, линейный диапазон спектрометра и интенсивность выбранных аналитических линий. Взвешивание проб проводили на прецизионных весах HR-200. В экспериментах с растворением использовали навески 0,2 и 0,4 г.

В целях одновременного определения Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Ta, W для растворения проб титановых сплавов выбрана смесь разбавленных бидистиллированной водой кислот HCl, HNO₃ и HF, в которых растворяются перечисленные металлы. Растворение навесок проводили в герметично закрытых автоклавах в микроволновой системе разложения.

В виду отсутствия стандартных образцов орто-сплавов для проверки правильности разработанной методики использовали архивные стандартные образцы титановых сплавов, ранее разработанные в ВИАМ и ВИЛС.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

Из-за интерференционных наложений спектральных линий, находящихся близко друг от друга, интенсивность фона или характеристического излучения элементов может завышаться или занижаться, внося существенную погрешность в результаты анализа. Поэтому для данной системы Ti–Al–Nb и легирующих элементов Mo, V, Zr, Ta, W необходимо исследовать спектральное влияние элементов друг на друга.

Для исследования интерференций на предварительно выбранных длинах волн λ исследуемых элементов последовательно проводили измерения интенсивности по следующим растворам:

- раствор холостого опыта (X), содержащий на 100 мл бидистиллированной воды 0,15 мл HCl + 0,05 мл HNO₃ + 0,05 мл HF;
- растворы аналитов (А), содержащие только один определяемый элемент с соответствующей концентрацией, мкг/мл: Ti, Nb – по 30, 5Al, Mo V, Zr, Ta, W – по 1;
- растворы интерферентов (И), содержащие все элементы, кроме аналита, с максимальными концентрациями, мкг/мл: 60Ti; 60Nb; 20Al; Mo, V, Zr, Ta, W – по 10 мкг/мл.

Таким образом, в данном эксперименте для градуировки использовали растворы А, для оценки спектральных наложений использовали растворы И. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

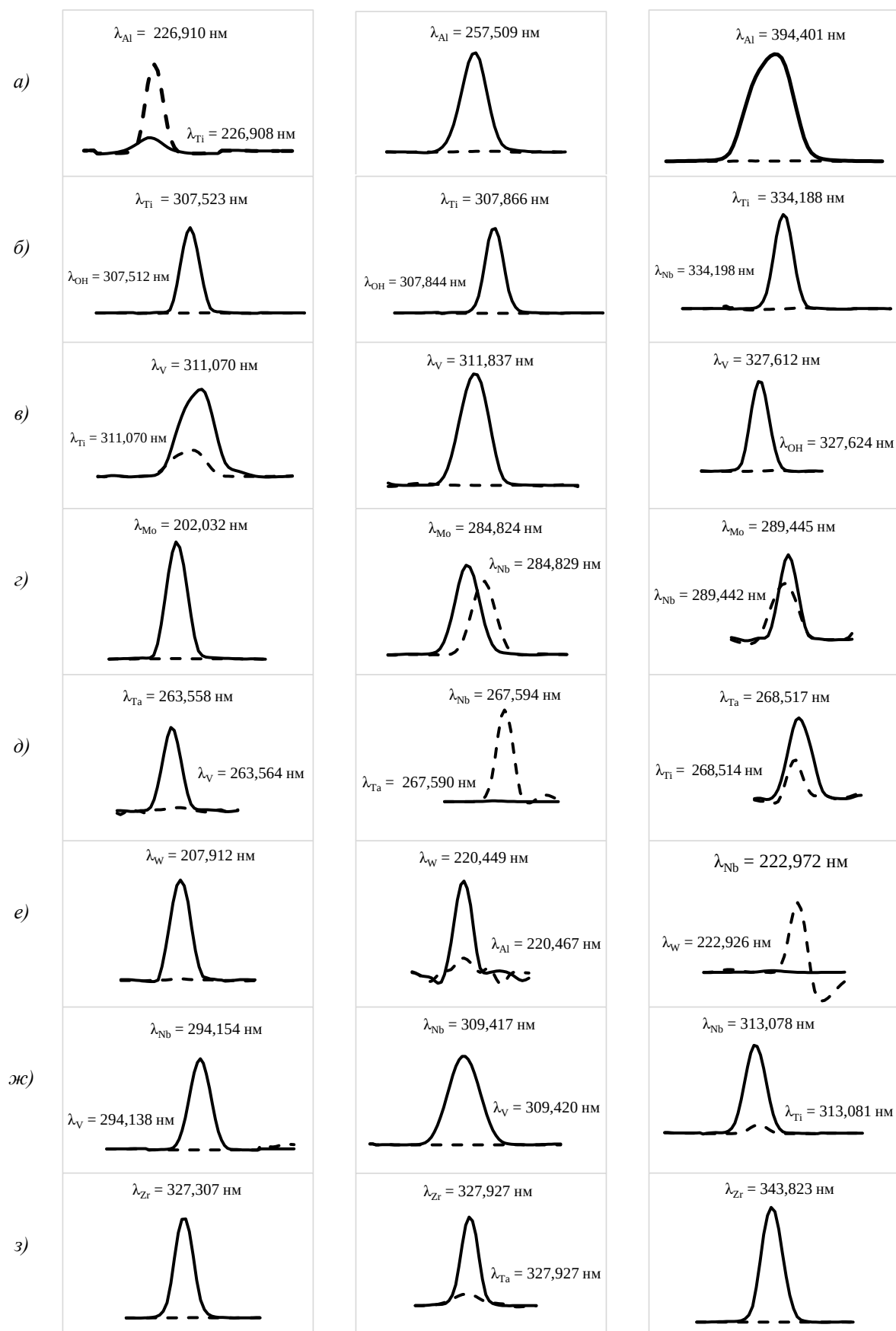
**Результаты исследования интерференционных наложений
вблизи некоторых спектральных линий определяемых элементов**

Аналит (длина волны λ_A), нм	Ближайший ин- терферент (дли- на волны λ_I), нм	Интенсивность аналитического сигнала на длинах волн аналитов, имп/с, в растворе			Предел обнаруже- ния C_{min} , мкг/мл	«Мнимая»* концентрация аналита в рас- творе И, мкг/мл
		X	A	I		
Al (226,910)	Ti (226,908)	23	2514	14034	0,006	8,1
Al (257,509)	–	23	2913	21	0,014	0,0
Al (394,401)	–	115	39961	144	0,011	0,0
Ti (307,523)	OH (307,512)	561	338173	1820	0,005	0,2
Ti (307,866)	–	278	407313	78	0,004	0,0
Ti (334,188)	Nb (334,198)	517	938986	7828	0,001	0,4
V (311,070)	Ti (311,070)	-14	31781	8221	0,001	0,4
V (311,837)	–	25	32090	25	0,002	0,0
V (327,612)	OH (327,612)	51	17176	112	0,005	0,0
Mo (202,032)	–	40	2900	11	0,006	0,0
Mo (284,824)	Nb (284,829)	51	3561	2959	0,004	0,9
Mo (289,445)	Nb (289,442)	27	1659	1101	0,004	0,8
Ta (263,558)	–	23	438	73	0,002	0,0
Ta (267,590)	Nb (267,594)	35	209	25418	0,017	27,7
Ta (268,517)	Ti (268,514)	16	233	25742	0,011	28,1
W (207,912)	–	17	81	43	0,008	0,0
W (220,449)	Ta (220,410); Al (220,467)	46	99	85	0,008	0,1
W (222,962)	Ti (222,924); Nb (222,972)	43	83	192	0,014	0,6
Nb (294,154)	V (294,138)	38	150612	654	0,008	0,2
Nb (309,417)	–	24	168025	19	0,003	0,0
Nb (313,078)	Ti (313,081)	110	610437	60339	0,002	4,5
Zr (327,307)	–	31	21520	54	0,002	0,0
Zr (327,927)	Nb (327,925); Ta (327,927)	113	18791	2594	0,002	0,2
Zr (343,823)	–	34	71426	213	0,001	0,0

* Значения концентрации интерферентов, значительно превышающие предел обнаружения, выделены жирным шрифтом

Если в растворах с интерферентами фиксировали концентрацию аналита, превышающую более чем в 2 раза предел обнаружения элемента, то делали вывод, что интерференционные наложения могут вносить существенный вклад в погрешность результатов анализа. Предел обнаружения C_{min} рассчитывали как три стандартных квадратических отклонения десяти параллельных измерений раствора холостого опыта.

Для иллюстрации полученных данных из табл. 2 на рис. 2 представлен вид некоторых спектров вблизи исследуемых линий Al (а), Ti (б), V (в), Mo (г), Ta (д), W (е), Nb (ж), Zr (з).

Рис. 2. Спектры растворов для аналитов А (—) и для интерферентов И (---) (λ – длина волны)

Исходя из полученных интенсивностей (табл. 2) и вида спектров вблизи спектральных линий аналитов (рис. 1), выбраны свободные от существенных интерференций аналитические линии, пригодные для количественного определения Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Ta, W в титановых орто-сплавах (табл. 3).

Таблица 3

**Результаты выбора спектральных линий,
свободных от значимых интерференционных наложений**

Элемент	Ti	Nb	Al	V	Mo	Ta	W	Zr
Аналитическая линия, нм	307,866	309,417	257,509	311,837	202,032	263,558	207,912	327,307
Альтернативная аналитическая линия, нм	336,122	319,497	394,401	327,612	281,615	–	248,923	343,823

Для того чтобы компенсировать помехи не спектрального происхождения, проявляющиеся во время анализа, – например, небольшие изменения: мощности генератора магнитного поля, формирующего плазму; расхода потоков газа; скорости распыления аэрозоля и т. п., – в АЭС ИСП используют внутренний стандарт.

Для использования приема внутренней стандартизации при определении Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Ta, W в титановых орто-сплавах предварительно выбраны индий, скандий и рений, которые не входят в состав исследуемых в данной работе орто-сплавов даже на уровне примесей. При этом выбранные элементы не выпадают в осадок и не образуют летучих соединений в условиях эксперимента.

Для выбранных свободных от интерференций линий внутреннего стандарта проведена проверка эффективности их применения при изменении мощности генератора магнитного поля, формирующего плазму (рис. 3).

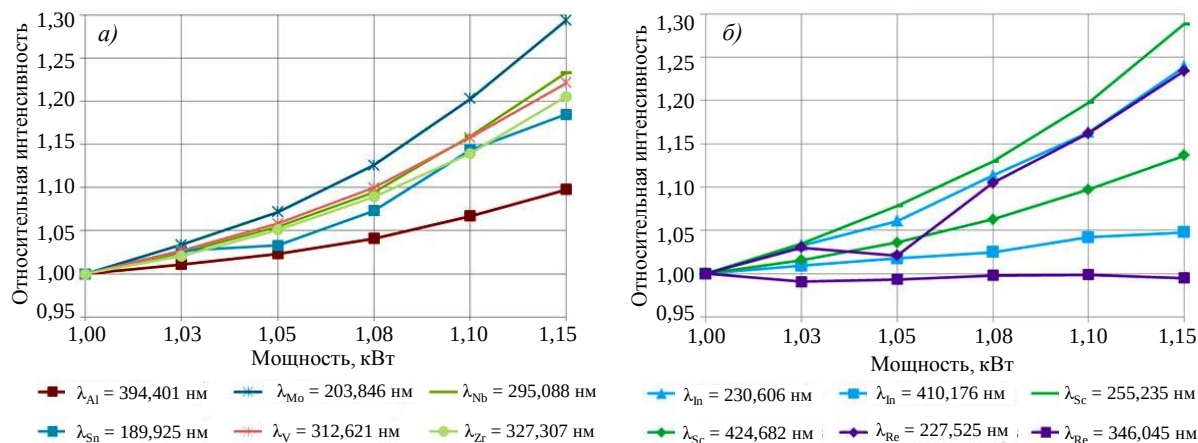


Рис. 3. Изменение интенсивности сигнала аналитов (а) и элементов внутренних стандартов (б) при изменении мощности генератора

При увеличении с небольшим шагом мощности генератора с 1,00 до 1,15 кВт интенсивность эмиссии элементов и внутреннего стандарта увеличивается, но в разной степени – например, для Al при $\lambda = 394,401$ – на 10 % отн., а для Mo при $\lambda = 203,846$ – на 30 % отн.

Для того чтобы правильно скомпенсировать случайные колебания мощности плазмы для каждой линии аналита рекомендуется использовать подходящую линию внутреннего стандарта, интенсивность которой меняется схожим образом (табл. 4).

Таблица 4

**Аналитические линии элементов и соответствующие им
спектральные линии внутренних стандартов**

Элемент	Аналитическая линия, нм	Спектральная линия, нм, внутреннего стандарта элемента		
		Sc	In	Re
Ti	237,312	424,682	352,803	455,403
Nb	223,061	365,179	352,803	455,403
Al	214,439	255,235	233,477	233,527
Mo	230,606	255,235	233,477	233,527
V	610,365	365,179	352,803	455,403
Zr	293,931	365,179	233,477	233,527
Ta	288,317	365,179	233,477	233,527
W	202,548	255,235	233,477	233,527

Для набора статистики и оценки метрологических показателей по рекомендации межгосударственной стандартизации РМГ 61–2010 «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» использовали образцы сравнения, смоделированные в виде растворов, опорные значения которых с небольшим шагом находятся в диапазоне массовых долей этой методики (табл. 5).

Таблица 5

Метрологические характеристики, рассчитанные по модельным растворам

Элемент	Диапазон содержания, % (по массе)	Показатель точности $\pm\delta$, % отн. ($P = 0,95$)	Показатель повторяемости $S_{r,m}$, % отн.	Показатель внутрилабораторной прецизионности S_L , % отн.
Ti	45–65	2	0,5	1
Nb	30–50	3	0,5	1
Al	5–15	2	0,5	1
Mo	0,001–0,1	8	3	4
	0,1–5	3	1	2
V	0,001–0,1	7	2	3
	0,1–5	4	1	2
Zr	0,001–0,1	7	1	2
	0,1–5	4	1	2
Ta	0,001–0,1	10	3	4
	0,1–5	4	1	2
W	0,001–0,1	9	2	4
	0,1–5	4	1	2

Исходная концентрация модельных растворов 2 г/дм³. От каждого исходного модельного раствора отбирали три серии по семь аликвотных частей, разбавляли в 20 раз и проводили совместное определение массовой доли элементов Ti, Nb, Al, и Mo, V, Zr, Ta, W, повторив эксперимент 2 раза со сменой оператора анализа. При этом для определения концентраций Mo, V, Zr, Ta, W в диапазоне от 0,001 до 0,1 % (по массе) использовали разбавление в 1,25 раза. По результатам измерений рассчитывали показатели: повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и точности (табл. 5).

Таким образом, для совместного определения элементов в зависимости от уровня содержаний выбраны объем аликвотных частей и разбавление (табл. 6).

Таблица 6

Диапазоны определяемых содержаний, объем аликвотных частей и колб		
Определяемые элементы	Диапазоны определяемых содержаний, % (по массе)	
Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Ta, W	От 0,001 до 0,1 включительно	>0,1
Аликвотная часть раствора, мл	20	2,5
Вместимость колбы, мл	25	50
Разбавление, раз	1,25	20

Навески экспериментальных проб орто-сплавов и стандартных образцов титановых сплавов помещали в автоклавы с герметичными крышками, растворяли в микроволновой системе разложения MARS6 в течение 45 мин: постепенный нагрев до 150 °С в течение 30 мин и выдержка 15 мин, затем охлаждение до 25 °С. Для выбора оптимального соотношения кислот в смеси для автоклавного разложения орто-сплавов провели две серии экспериментов с растворением навесок массой 0,2 и 0,4 г промышленной пробы сплава ВТИ-4 в шести разных составах кислотной смеси (табл. 7).

Таблица 7

**Состав экспериментальных смесей
для автоклавного разложения титанового сплава ВТИ-4**

Условный номер состава	Объем реагентов, мл			
	H ₂ O	HCl	HNO ₃	HF
1	—	10	—	—
2	5	5	0,25	0,25
3	5	5	0,5	0,5
4	5	5	1	1
5	10	—	1	1
6	10	—	2,5	2,5

После завершения растворения проб кислотные растворы количественно переносили в пластиковые мерные колбы вместимостью 100 мл и доводили до метки бидистиллированной водой. Затем растворы разбавляли и анализировали методом АЭС ИСП. При построении градуировочных зависимостей использовали метод добавок. На основании полученных результатов построены графики зависимости степени извлечения элементов из пробы в заданных условиях (рис. 4).

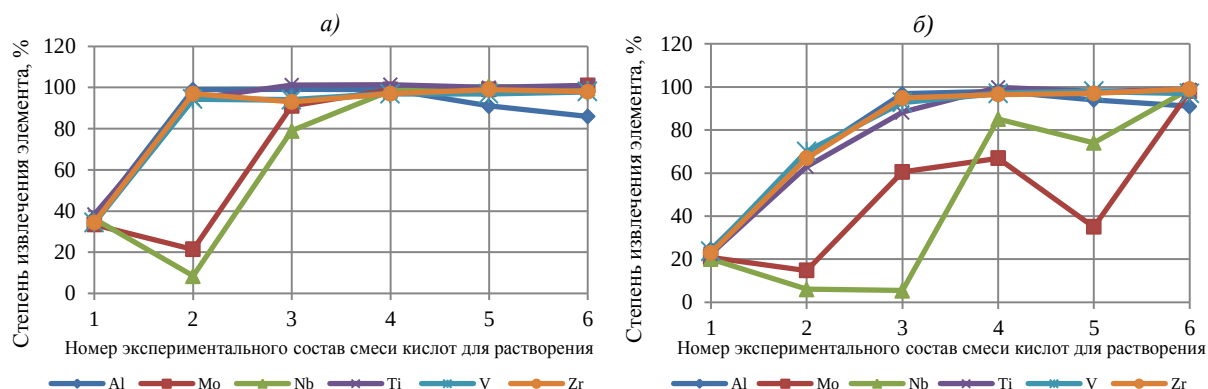


Рис. 4. Зависимость степени извлечения элементов из пробы сплава ВТИ-4 от состава кислотной смеси при растворении в системе микроволнового разложения

Видно, что составы с небольшим количеством HNO_3 и HF не обеспечивают полного извлечения Nb и Mo, а в условиях избытка HF без HCl со временем возможно выпадение в осадок фторида алюминия. Поэтому, исходя из полученных данных, принято решение использовать навеску 0,2 г смеси 4 состава: 5 мл H_2O + 5 мл HCl + 1 мл HNO_3 + 1 мл HF – для полного растворения проб сплава ВТИ-4 в указанных условиях в системе микроволнового разложения.

На завершающем этапе разработки для подтверждения правильности разработанной методики при определении Ti, Al, Mo, V, Zr использовали архивные стандартные образцы, выпущенные ВИАМ и ВИЛС, отечественных титановых сплавов различных марок. При определении Nb, Ta, W правильность проверяли методом «введено-найденно». Аттестованные значения элементов стандартных образцов, введенные в растворы добавки элементов и результаты, полученные методом АЭС ИСП, представлены в табл. 8 и 9.

Таблица 8

**Аттестованные значения и погрешности стандартных образцов (СО)
из титановых сплавов и результаты определения
методом АЭС ИСП с доверительным интервалом (при $n = 4$; $P = 0,95$)***

Наименование СО	Содержание элементов, % (по массе)				
	Ti	Al	Mo	V	Zr
BT6	91,2±0,3	5,40±0,05	0,031±0,002	3,54±0,04	0,029±0,002
	91,5±0,4	5,43±0,08	0,032±0,002	3,56±0,05	0,025±0,005
BT9	88,1±0,5	6,21±0,06	3,25±0,06	0,072±0,002	1,65±0,03
	87,8±0,5	6,13±0,09	3,21±0,09	0,071±0,006	1,68±0,04
BT22	84,3±0,4	5,80±0,05	5,43±0,05	5,15±0,05	0,051±0,002
	84,9±0,5	5,73±0,08	5,47±0,07	5,11±0,07	0,047±0,005

* Нижняя строка – результаты АЭС ИСП ($\pm\Delta$).

Таблица 9

**Введенные в растворы стандартных образцов добавки элементов
и результаты их определения методом АЭС ИСП
с доверительным интервалом (при $n = 4$; $P = 0,95$)***

Наименование СО	Содержание элементов, % (по массе)		
	Nb	Ta	W
BT6	35	2	6
	35,5±0,5	2,04±0,05	6,05±0,05
BT9	50	4	4
	50,4±0,5	4,05±0,05	4,02±0,05
BT22	65	6	2
	65,6±0,8	6,03±0,05	2,03±0,05

* Нижняя строка – результаты АЭС ИСП ($\pm\Delta$).

Видно, что между результатами анализа и аттестованными значениями стандартных образцов или добавками элементов отсутствуют значимые расхождения (правильность полученных результатов оценивали по критерию Стьюдента при $P = 0,95$ и $n = 4$).

Заключения

Таким образом, разработана методика определения элементов основы Ti, Nb, Al и легирующих элементов Mo, V, Zr, W, Ta в титановых орто-сплавах методом АЭС ИСП. Экспериментально подобраны аналитические линии для определения Ti, Nb, Al, Mo, V, Zr, Ta, W. Выбраны элементы для внутренней стандартизации – Sc In и Re. Проведены исследования метрологических характеристик методики с использованием модельных растворов:

– для содержания элементов $>0,001\%$ (по массе) показатель повторяемости не превышает 3% отн., а показатель промежуточной прецизионности не превышает 4% отн., показатель точности не превышает 10% отн.;

– для содержания элементов $>0,1\%$ (по массе) показатель повторяемости не превышает 1% отн., а показатель промежуточной прецизионности не превышает 2% отн., показатель точности не превышает 4% отн.

Разработанная методика определения элементов основы Ti, Nb, Al и легирующих элементов Mo, V, Zr, W, Ta в титановых орто-сплавах методом АЭС ИСП может применяться также и для определения состава современных титановых сплавов типа ВТИ и ВИТ.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. № 6. С. 520–530.
2. Колобов Ю.Р., Каблов Е.Н., Козлов Э.В. и др. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением. М.: МИСиС, 2008. 328 с.
3. Каблов Е.Н., Кашапов О.С., Медведев П.Н., Павлова Т.В. Исследование двухфазного титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -стабилизаторы // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 1 (58). С. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
4. Абраимов Н.В., Петухов И.Г., Зарыпов М.С., Лукина В.В. К вопросу о жаростойкости титановых сплавов, работающих при температурах выше $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ // Электрометаллургия. 2021. № 12. С. 10–20.
5. Ночовная Н.А., Панин П.В., Алексеев Е.Б., Новак А.В. Закономерности формирования структурно-фазового состояния сплавов на основе орто- и гамма-алюминидов титана в процессе термомеханической обработки // Вестник РФФИ. 2015. № 1. С. 18–26.
6. Новак А.В. Закономерности влияния микродобавок редкоземельных элементов на структурно-фазовое состояние и механические характеристики интерметаллидного сплава на основе орторомбического алюминиды титана: дис. ... канд. техн. наук. М., 2019. 128 с.
7. Скворцова С.В., Умарова О.З., Анишук Д.С., Смирнов В.Г. Формирование структуры, фазового состава и механических свойств сплава на основе алюминиды титана Ti_2AlNb при термической обработке // Титан. 2015. № 3 (49). С. 29–33.
8. Скворцова С.В., Умарова О.З., Агаркова Е.О., Чернышова А.А. Влияние термической обработки на структуру и механические свойства плиты из интерметаллидного сплава ВТИ-4 // Титан. 2015. № 4 (50). С. 17–21.
9. Макушина М.А., Кочетков А.С., Ночовная Н.А. Литейные титановые сплавы для авиационной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 7 (101). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 09.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47.
10. Ночовная Н.А., Базылева О.А., Каблов Д.Е., Панин П.В. Интерметаллидные сплавы на основе титана и никеля / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2018. 308 с.
11. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 186–194. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194.
12. Алексеев И.Е., Пилипенко А.А., Варфоломеев М.С. Возможность замены никелевых жаропрочных сплавов на сплавы на основе интерметаллида Ti–Al // Быстрозакаленные материалы и покрытия: материалы XIX Междунар. науч.-техн. конф. М., 2022. С. 311–315.
13. Дзунович Д.А., Алексеев Е.Б., Панин П.В., Лукина Е.А., Новак А.В. Структура и свойства листовых полуфабрикатов из деформируемых интерметаллидных титановых сплавов разных классов // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2 (51). С. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
14. Подкопалов И.А. Обзор сплавов на основе интерметаллидов титана // Мавлютовские чтения: материалы XV Всерос. молодежной научной конф.: в 7 т. Уфа, 2021. Т. 2. С. 311–315.

15. Польшкин И.С., Егорова Ю.Б., Давыденко Л.В. Легирование, фазовый состав и механические свойства титановых сплавов // Технология легких сплавов. 2022. № 2. С. 4–13.
16. Шубин И.Ю., Никитин Я.Ю., Пучков Ю.А. и др. Исследование стойкости к высокотемпературной газовой и солевой коррозии жаропрочного интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2020. № 6 (135). С. 83–105.
17. Быков Ю.Г., Ночовная Н.А., Тимохин В.М., Алексеев Е.Б., Новак А.В., Захарова Е.С. Применение интерметаллидного титанового орто-сплава в блинговой конструкции направляющего аппарата компрессора высокого давления // Электрометаллургия. 2019. № 11. С. 19–26.
18. Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Путырский С.В., Кочетков А.С., Зуева О.В. Современные технологии выплавки слитков титановых сплавов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 03. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 11.01.2023). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-30-40.
19. Надеждина М.Е., Шинкевич А.И., Шинкевич М.В. Система мониторинга цифрового производства предприятия нефтехимической промышленности // Компетентность. 2021. № 7. С. 36–39.
20. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1-І. С. 5–12.
21. Архипенко А.А., Кошель Е.С., Барановская В.Б. Разработка методики дугового атомно-эмиссионного спектрального анализа оксида церия // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 11. С. 19–25.
22. Ночовная Н.А., Кочетков А.С., Боков К.А., Иванов В.И. Исследование литейных характеристик жаропрочного интерметаллидного титанового сплава ВТИ-4 // Труды ВИАМ. 2017. № 5 (53). Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-2-2.
23. Умарова О.З. Закономерности формирования фазового состава и структуры в жаропрочном сплаве на основе интерметаллида титана ВТИ-4 при термической и термоводородной обработке: дис. ... канд. техн. наук. М., 2017. 179 с.
24. Оглодков М.С., Дуюнова В.А., Ночовная Н.А., Иванов В.И., Авилов Л.Ю. Особенности технологии изготовления деформированных заготовок из интерметаллидного сплава ВТИ-4 для деталей газотурбинного двигателя // Труды ВИАМ. 2021. № 12 (106). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-3-13.
25. Вячеславов А.В., Малинкина Ю.Ю., Бичаев В.Б., Титова А.Д., Ермолаева Т.Н. Анализ коррозионно-стойких титановых сплавов, легированных рутением, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 5. С. 14–19.
26. Барановская В.Б., Медведевских М.Ю., Карпов Ю.А. Актуальные проблемы качества химического анализа // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 273–279.
27. Отто М. Современные методы аналитической химии: в 2 т. М.: Техносфера, 2003. Т. I. 416 с.
28. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Роль и возможности аналитического контроля в металлургии // Цветные металлы. 2016. № 8 (884). С. 63–67. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.09.
29. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1–2. С. 5–14.
30. 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). Ст. 01. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

References

1. Kablov E.N. Materials and chemical technologies for aviation equipment. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk*, 2012, vol. 82, no. 6, pp. 520–530.
2. Kolobov Yu.R., Kablov E.N., Kozlov E.V. et al. *Structure and properties of intermetallic materials with nanophase hardening*. Moscow: MISiS, 2008, 328 p.

3. Kablov E.N., Kashapov O.S., Medvedev P.N., Pavlova T.V. Study of a $\alpha + \beta$ -titanium alloy based on a system of Ti–Al–Sn–Zr–Si– β -stabilizing alloying elements. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 1 (58), pp. 30–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-30-37.
4. Abraimov N.V., Petukhov I.G., Zarypov M.S., Lukina V.V. On the issue of heat resistance of titanium alloys operating at temperatures above 650 °C. *Elektrometallurgiya*, 2021, no. 12, pp. 10–20.
5. Nochovnaya N.A., Panin P.V., Alekseev E.B., Novak A.V. Patterns of the formation of the structural-phase state of alloys based on ortho- and gamma-titanium aluminides in the process of thermomechanical treatment. *Vestnik RFFI*, 2015, no. 1, pp. 18–26.
6. Novak A.V. *Regularities of the effect of microadditives of rare earth elements on the structural-phase state and mechanical characteristics of an intermetallic alloy based on orthorhombic titanium aluminide*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2019, 128 p.
7. Skvortsova S.V., Umarova O.Z., Anishchuk D.S., Smirnov V.G. Formation of the structure, phase composition and mechanical properties of an alloy based on titanium aluminide Ti₂AlNb during heat treatment. *Titan*, 2015, no. 3 (49), pp. 29–33.
8. Skvortsova S.V., Umarova O.Z., Agarkova E.O., Chernyshova A.A. Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of the plate from the VTI-4 intermetallic alloy. *Titan*, 2015, no. 4 (50), pp. 17–21.
9. Makushina M.A., Kochetkov A.S., Nochovnaya N.A. Cast titanium alloys for aviation equipment (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 7 (101), paper no. 05. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 09, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-7-39-47.
10. Nochovnaya N.A., Bazyleva O.A., Kablov D.E., Panin P.V. *Intermetallic alloys based on titanium and nickel*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2018, 308 p.
11. Antipov V.V. Prospects for development of aluminium, magnesium and titanium alloys for aerospace engineering. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 186–194. DOI: 10.18577/2107-9140-2017-0-S-186-194.
12. Alekseev I.E., Pilipenko A.A., Varfolomeev M.S. The possibility of replacing nickel heat-resistant alloys with alloys based on the Ti–Al intermetallic compound. *Rapidly quenched materials and coatings*: Proceedings of the XIX Intern. sci.-tech. conf. Moscow, 2022, pp. 311–315.
13. Dzunovich D.A., Alekseyev E.B., Panin P.V., Lukina E.A., Novak A.V. Structure and properties of sheet semi-finished products from various wrought intermetallic titanium alloys. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2018, no. 2 (51), pp. 17–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-17-25.
14. Podkopalov I.A. Review of alloys based on titanium intermetallic compounds. *Mavlyutovskie readings: materials of XV All-Rus. youth scientific conference*: in 7 vols. Ufa, 2021, vol. 2, pp. 311–315.
15. Polkin I.S., Egorova Yu.B., Davydenko L.V. Alloying, phase composition and mechanical properties of titanium alloys. *Technology of light alloys*, 2022, no. 2, pp. 4–13.
16. Shubin I.Yu., Nikitin Ya.Yu., Puchkov Yu.A. et al. Investigation of resistance to high-temperature gas and salt corrosion of heat-resistant intermetallic titanium alloy VTI-4. *Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. N.E. Bauman. Ser.: Mechanical engineering*, 2020, no. 6 (135), pp. 83–105.
17. Bykov Yu.G., Nochovnaya N.A., Timokhin V.M., Alekseev E.B., Novak A.V., Zakharova E.S. Application of intermetallic titanium ortho-alloy in the bling design of the high-pressure compressor guide vane. *Electrometallurgiya*, 2019, no. 11, pp. 19–26.
18. Duyunova V.A., Oglodkov M.S., Putyrskiy S.V., Kochetkov A.S., Zueva O.V. Modern technologies for melting titanium alloy ingots (review). *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 03. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: January 11, 2023). DOI: 10.18577/2071-9140-2022-0-1-30-40.
19. Nadezhdina M.E., Shinkevich A.I., Shinkevich M.V. Monitoring system for digital production of an enterprise of the petrochemical industry. *Kompetentnost*, 2021, no. 7, pp. 36–39.
20. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Analytical control is an integral part of material diagnostics. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2017, vol. 83, no. 1-I, pp. 5–12.
21. Arkhipenko A.A., Koshel E.S., Baranovskaya V.B. Development of a technique for arc atomic emission spectral analysis of cerium oxide. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2021, vol. 87, no. 11, pp. 19–25.

22. Nochovnaya N.A., Kochetkov A.S., Bokov K.A., Ivanov V.I. Research the characteristics of cast-ing titanium superalloy VTI-4. *Trudy VIAM*, 2017, no. 5 (53), paper no. 02. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 10, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-2-2.
23. Umarova O.Z. *Patterns of formation of phase composition and structure in a heat-resistant alloy based on titanium intermetallic compound VTI-4 during thermal and thermohydrogen treatments*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow, 2017, 179 p.
24. Oglovkov M.S., Duyunova V.A., Nochovnaya N.A., Ivanov V.I., Avilochev L.Yu. Features of the technology manufacturing of deformed blanks from intermetallic alloys VIT1 for parts of the gas turbine engine. *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-3-13.
25. Vyacheslavov A.V., Malinkina Yu.Yu., Bichaev V.B., Titova A.D., Ermolaeva T.N. Analysis of corrosion-resistant titanium alloys alloyed with ruthenium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2018, vol. 84, no. 5, pp. 14–19.
26. Baranovskaya V.B., Medvedevskikh M.Yu., Karpov Yu.A. Actual problems of the quality of chemical analysis. *Analitika i kontrol*, 2021, vol. 25, no. 4, pp. 273–279.
27. Otto M. *Modern methods of analytical chemistry*: in 2 vols. Moscow: Technosfera, 2003, vol. I, 416 p.
28. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. The role and possibilities of analytical control in metallurgy. *Tsvetnye metally*, 2016, no. 8 (884), pp. 63–67. DOI: 10.17580/tsm.2016.08.09.
29. Karpov Yu.A., Baranovskaya V.B. Problems of standardization of methods of chemical analysis in metallurgy. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2019, vol. 85, no. 1–2, pp. 5–14.
30. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Информация об авторах

Дворецков Роман Михайлович, начальник сектора, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Алексеев Евгений Борисович, начальник сектора, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Карачевцев Федор Николаевич, начальник лаборатории, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Загвоздкина Татьяна Николаевна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Roman M. Dvoretsov, Head of Sector, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgeny B. Alekseev, Head of Sector, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Fedor N. Karachevtsev, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Tatyana N. Zagvozdina, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 02.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 16.02.2023.

The article was submitted 02.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 16.02.2023.

Научная статья

УДК 620.1:629.7.023.222

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-130-141

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОМИЦЕТОВ УМЕРЕННОГО И УМЕРЕННО ТЕПЛОГО КЛИМАТА

В.В. Антипов¹, А.А. Кривушина¹, В.О. Старцев¹, А.М. Коган¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Исследованы свойства лакокрасочных покрытий под воздействием стандартных тест-культур и микроскопических грибов, выделенных в естественных условиях умеренного (г. Москва) и умеренно теплого климата (г. Геленджик). Выявлены изменения декоративных свойств покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 после воздействия отдельных штаммов микромицетов. Показано, что изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с красным пигментом больше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Исследование адгезионных свойств не выявило каких-либо изменений на всех образцах как после стандартных испытаний с тест-культурами по ГОСТ 9.049–91, так и после длительного (45 и 90 сут) воздействия монокультур микромицетов, выделенных в условиях умеренного и умеренно теплого климата.

Ключевые слова: биоповреждения, лакокрасочные покрытия, микроорганизмы-деструкторы, микробиологическая стойкость, микробиологические повреждения, микромицеты, полимерные материалы, эмали

Для цитирования: Антипов В.В., Кривушина А.А., Старцев В.О., Коган А.М. Исследование свойств лакокрасочных покрытий после воздействия микромицетов умеренного и умеренно теплого климата // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-130-141.

Scientific article

STUDY OF THE PAINT COATINGS PROPERTIES AFTER IMPACT OF MICROMYCETES IN A MODERATE AND MODERATE WARM CLIMATE

V.V. Antipov¹, A.A. Krivushina¹, V.O. Startsev¹, A.M. Kogan¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The properties of paint coatings under the influence of standard test cultures and microscopic fungi isolated under natural conditions of a temperate (Moscow) and moderately warm climate (Gelendzhik) were studied. Changes in the decorative properties of coatings VE-69 and EP-140 after exposure to individual strains of micromycetes were revealed. It is shown that the color change of VE-69 and EP-140 coatings with red pigment is higher than for coatings of similar enamels with gray pigment. The study of adhesive properties did not reveal any changes on all samples, both after standard tests with test cultures according to GOST 9.049–91, and after long-term (45 and 90 days) exposure to monocultures of micromycetes isolated in temperate and moderately warm climates.

Keywords: biodeterioration, paint coatings, degrading microorganisms, microbiological resistance, microbiological damage, micromycetes, polymeric materials, enamels

For citation: Antipov V.V., Krivushina A.A., Startsev V.O., Kogan A.M. Study of the paint coatings properties after impact of micromycetes in a moderate and moderate warm climate. *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-130-141.

Введение

Лакокрасочные покрытия, как и все другие типы материалов, подвержены воздействию микроорганизмов в процессе хранения и эксплуатации. Биоповреждения различных лакокрасочных покрытий выявляются довольно часто, причем в разных климатических зонах. Причиной микробиологических повреждений является рост на поверхности материалов различных микроорганизмов, обитающих повсеместно – в частности, микроскопических грибов и бактерий. Микробиологические повреждения покрытий легко различить визуально, обычно они проявляются в виде пятен или налетов различной окраски, которые представляют собой колонии микроорганизмов. В случае более интенсивного развития микроорганизмов на поверхности лакокрасочных покрытий можно наблюдать образование бугров, трещин, отверстий и других негативных проявлений, которые ухудшают декоративные свойства покрытий и изделий с их применением [1, 2].

В большинстве случаев повреждающее воздействие жизнедеятельности микроорганизмов сочетается и с другими факторами внешней среды. К таким факторам относятся воздействия ультрафиолетового излучения, температуры, атмосферной влаги и т. п. В последние годы ведутся исследования и развиваются новые методы изучения воздействия климатических факторов [3, 4] и коррозии [5, 6] различных типов материалов, в том числе лакокрасочных покрытий [7–10]. Наряду с изучением воздействия факторов старения на лакокрасочные материалы ведутся исследования деструктивной способности новых штаммов микроорганизмов [11–19].

Цель данной работы – изучение воздействия микроскопических грибов (микромикетов), выделенных в условиях умеренного и умеренно теплого климата, на декоративные свойства лакокрасочных покрытий в лабораторных условиях.

Материалы и методы

Исследования проводили на образцах четырех типов лакокрасочных покрытий на основе эмалей ЭП-140 и ВЭ-69 с серым и красным пигментами. Данные марки покрытий пользуются большим спросом на предприятиях авиационной отрасли, поэтому важно знать ресурс их работы при условии влияния различных факторов среды, в том числе воздействия микроорганизмов-деструкторов. В работе исследована грибостойкость четырех типов покрытий по трем методам ГОСТ 9.049–91 с применением стандартных тест-культур: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus oryzae*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces varioti*, *Penicillium funiculosu*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium cyclopium*, *Trichoderma viride*.

В исследованиях использованы все три метода, приведенные в стандарте, отличающиеся способом приготовления суспензий спор стандартных культур микромикетов. В первом методе образцы инокулировали водной суспензией спор грибов, во втором – в растворе минеральных солей, в третьем – в растворе минеральных солей с добавлением сахарозы. На образцы эмалей равномерно по всей поверхности наносили суспензию спор микроскопических грибов с помощью пульверизатора. Контрольные образцы не инокулировали суспензией спор грибов. Обработанные и контрольные образцы эмалей перемещали в климатические камеры с заданной температурой и влажностью. В камерах образцы находились при температуре 29 ± 2 °C и относительной влажности воздуха >90 % в течение всего срока испытаний. По завершении испытаний образцы извлекали из камеры, проводили осмотр невооруженным глазом и при увеличении $\times 50$, далее оценивали грибостойкость по интенсивности роста грибов на поверхности эмалей по шестибалльной шкале ГОСТ 9.048–89.

Исследование свойств лакокрасочных покрытий под воздействием отдельных культур выделенных микромикетов проводили двумя методами, основанными на методе 3 по ГОСТ 9.049–91. В первом случае образцы помещали в чашки Петри на

подложку из испытательной среды с агаром и инокулировали водной суспензией спор каждого штамма гриба в отдельности, далее чашки запечатывали парафильмом и инкубировали при температуре 28 ± 2 °С и длительности испытания 1,5 мес. Во втором случае образцы помещали на агаризованную среду с добавлением сусла и инокулировали суспензией спор тех же монокультур, но с добавлением сахарозы и минеральных солей; длительность испытаний составила 3 мес. После испытаний на воздействие микромицетов проводили оценку свойств лакокрасочных покрытий в соответствии со стандартными методиками, принятыми в лакокрасочной промышленности:

- определение цветового различия по ГОСТ Р 52490–2005;
- определение блеска покрытий по ГОСТ 31975–2013.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Результаты и обсуждение

На первом этапе работы исследована грибостойкость четырех типов покрытий по трем методам ГОСТ 9.049–91 с применением стандартных тест-культур. Образцы эмалей после испытаний оценивали согласно шестибальной шкале по ГОСТ 9.048–89.

Результат осмотра образца	Грибостойкость, балл
При микроскопировании:	
– не найдено проросших спор и конидий	0
– обнаружены проросшие споры и слабо развитый мицелий	1
– найден довольно развитый мицелий или спороношение	2
– отчетливо видны мицелий и (или) спороношение, невидимые невооруженным глазом	3
При осмотре невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, при этом поверхность образца покрыта мицелием:	
– на <25 %	4
– на >25 %	5

Показано, что все испытанные по методу 1 (ГОСТ 9.049–91) лакокрасочные покрытия являются грибостойкими – наименьший рост микромицетов (0–1 балл) отмечен на образцах с эмалью ВЭ-69. При испытаниях по методам 2 и 3 (с добавлением питательных элементов для грибов) отмечен активный рост микромицетов (5 баллов) на всех испытанных покрытиях, что свидетельствует об отсутствии фунгицидных и фунгистатических свойств данных материалов. Исследование адгезионных свойств покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 после 28 сут испытаний на грибостойкость не выявило каких-либо изменений на всех образцах.

На втором этапе работы выделены микромицеты, контаминирующие образцы материалов в естественных условиях умеренного (г. Москва) и умеренно теплого климата (г. Геленджик). С поверхности материалов взяты мазки в местах с признаками микробиологического повреждения после экспозиции на климатических площадках в МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва) и ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик). В лаборатории проведено выделение штаммов грибов на стандартных питательных средах: Чапека и агаризованном сусле. В условиях умеренного климата выделено пять штаммов микромицетов, среди которых четыре вида рода *Aspergillus*, в том числе такие известные деструкторы, как *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* и *Aspergillus terreus*. В условиях умеренно теплого климата выделено шесть штаммов микромицетов. Полный список выделенных микромицетов приведен в таблице.

Род *Purpureocillium* включает в себя пять видов и встречается в различных местах обитания, включая почву, леса, пастбища, пустыни, эстуарные отложения и сточные воды; виды рода отмечены как паразиты насекомых. Грибы этого рода могут расти в широком диапазоне температур – от 8 до 38 °С, также обладают довольно широкой устойчивостью к рН среды и могут расти на различных субстратах.

**Список видов микромицетов, выделенных с поверхности материалов
в условиях умеренного (г. Москва) и умеренно теплого климата (г. Геленджик)**

Место выделения	Условный номер штамма	Вид гриба
Москва	viam193	<i>Purpureocillium takamizusanense</i>
	viam194	<i>Aspergillus flavus</i>
	viam195	<i>Aspergillus niger</i>
	viam196	<i>Aspergillus terreus</i>
	viam197	<i>Aspergillus puulaauensis</i>
Геленджик	viam138	<i>Alternaria alternata</i>
	viam139	<i>Arthrimum phaeospermum</i>
	viam144	<i>Fusarium oxysporum</i>
	viam142	<i>Penicillium oxalicum</i>
	viam143	<i>Talaromyces rugulosus</i>
	viam144	<i>Penicillium rugulosum</i>

Alternaria alternata – широко распространенный сапротрофный вид грибов, отмеченный на листьях и других частях многих растений, на растительных остатках, в почве, на продуктах питания и на многих других субстратах. Используемые грибом источники углерода включают мальтозу, сахарозу, раффинозу и D-галактозу. Гриб утилизирует крахмал, ксилан и пектин, а также отмечена его способность разлагать целлюлозу. На полимерных материалах, экспонируемых и эксплуатируемых в условиях средней полосы, отмечен неоднократно. В естественных условиях такой грибок повреждает широкий круг материалов: полиэтилен, капроновые изделия, органическое стекло, поливинилхлоридные пленки и др.

Микромицеты вида *Fusarium oxysporum* неоднократно отмечены на полимерных материалах различного химического состава и вызывают их деструкционные процессы. Оптимальная температура роста таких грибов составляет ~24 °C, минимальная 6 °C, максимальная ~37 °C [20].

Микромицеты вида *Penicillium oxalicum* и *Penicillium rugulosum* также довольно часто встречаются на полимерных материалах в разных экологических условиях, обладают большими способностями адаптироваться к разным субстратам. Оптимальная температура их роста составляет ~28 °C, минимальная ~4 °C, максимальная ~40 °C. Вид *Talaromyces rugulosus* ранее был включен в состав рода *Penicillium* и относился к предыдущему виду – *Penicillium rugulosum*.

По итогам испытаний по двум методам на основе метода 3 (ГОСТ 9.049–91) отмечен активный рост микромицетов (4–5 баллов по шкале ГОСТ 9.048–89) на всех испытанных покрытиях. Исследование адгезионных свойств покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 после 1,5 и 3 мес воздействия активного роста микромицетов не выявило каких-либо изменений на всех образцах.

Изменение цвета исследованных марок лакокрасочных покрытий после воздействия монокультур грибов приведено на диаграммах (рис. 1–8). Наибольшее цветовое различие (ΔE) после испытаний по методу 2 наблюдается у эмали ВЭ-69 красного цвета со средним значением 11,15 усл. ед., минимальное – у эмали ВЭ-69 серого цвета со средним значением 0,16 усл. ед. Наибольшие изменения цвета лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом отмечено после воздействия штамма viam138 *Alternaria alternata* при испытаниях по методу 1 и после воздействия двух штаммов viam193 *Purpureocillium takamizusanense* и viam142 *Penicillium oxalicum* при испытаниях по методу 2. Наибольшие изменения цвета лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом отмечено после воздействия штаммов viam139 *Arthrimum phaeospermum* и viam196 *Aspergillus terreus* при испытаниях по методу 1 и после воздействия штамма viam142 *Penicillium oxalicum* при испытаниях по методу 2. У эмали ЭП-140 с красным пигментом по методу 1 нет существенных различий в изменении цвета после воздействия монокультур микромицетов, по методу 2

наибольшие различия отмечены после воздействия штаммов *viam142 Penicillium oxalicum* и *viam195 Aspergillus niger*. Наибольшие изменения цвета лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом отмечено после воздействия штаммов *viam143 Talaromyces rugulosus* и *viam196 Aspergillus terreus* при испытаниях по методу 1 и после воздействия штамма *viam142 Penicillium oxalicum* при испытаниях по методу 2.

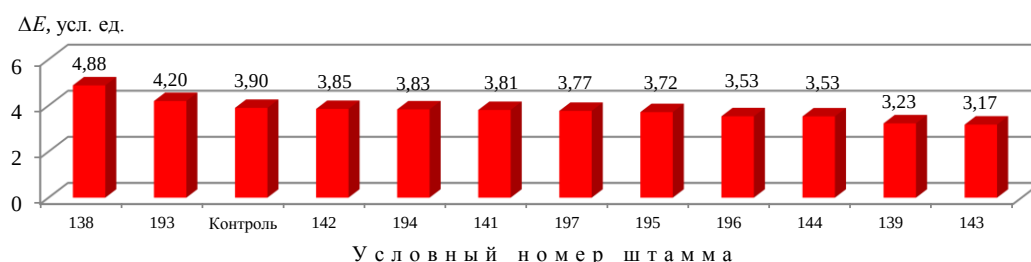


Рис. 1. Цветовое различие ΔE лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом после 45 сут воздействия монокультур грибов по методу 1



Рис. 2. Цветовое различие ΔE лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом после 90 сут воздействия монокультур грибов по методу 2

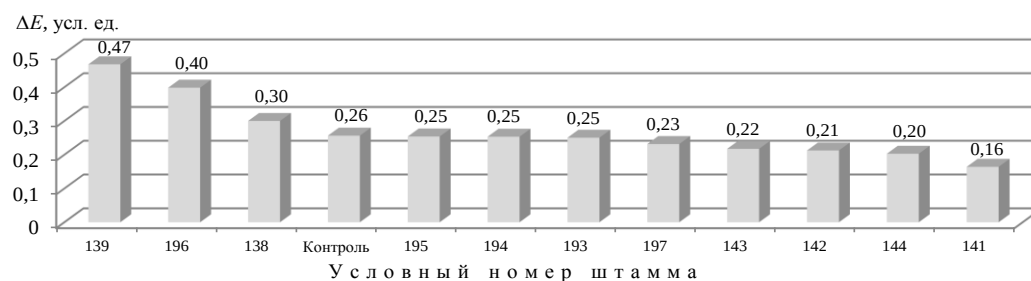


Рис. 3. Цветовое различие ΔE лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом после 45 сут воздействия монокультур грибов по методу 1

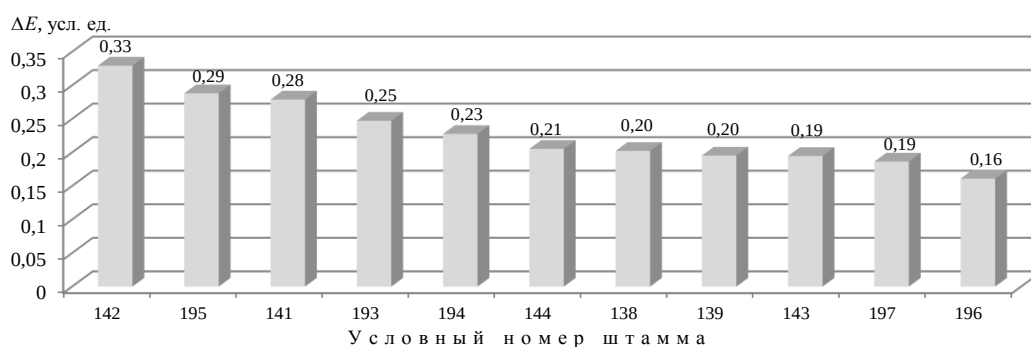


Рис. 4. Цветовое различие ΔE лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом после 90 сут воздействия монокультур грибов по методу 2

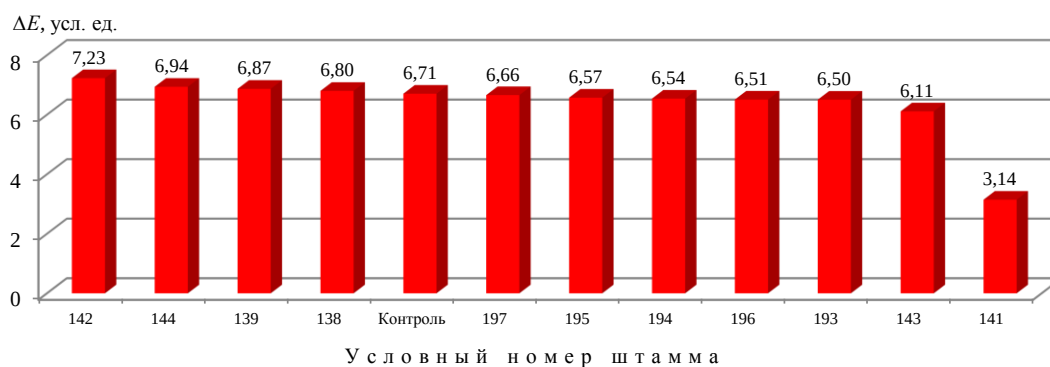


Рис. 5. Цветовое различие ΔE лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом после 45 сут воздействия монокультур грибов по методу 1

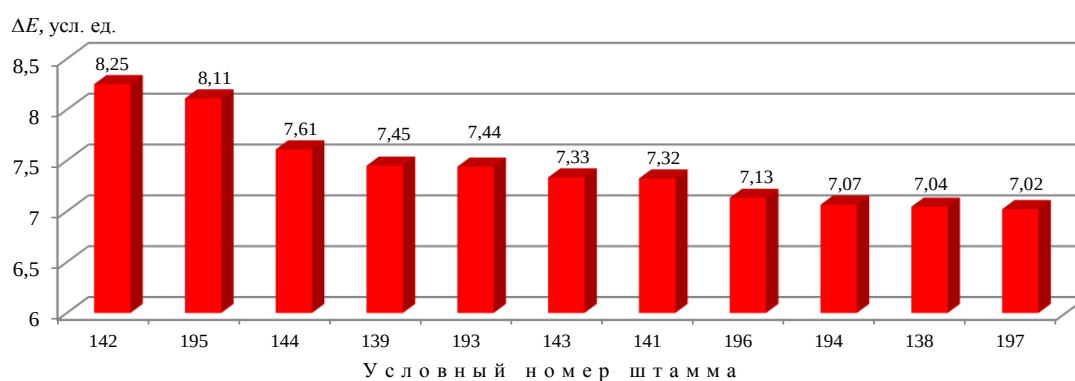


Рис. 6. Цветовое различие ΔE лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом после 90 сут воздействия монокультур грибов по методу 2

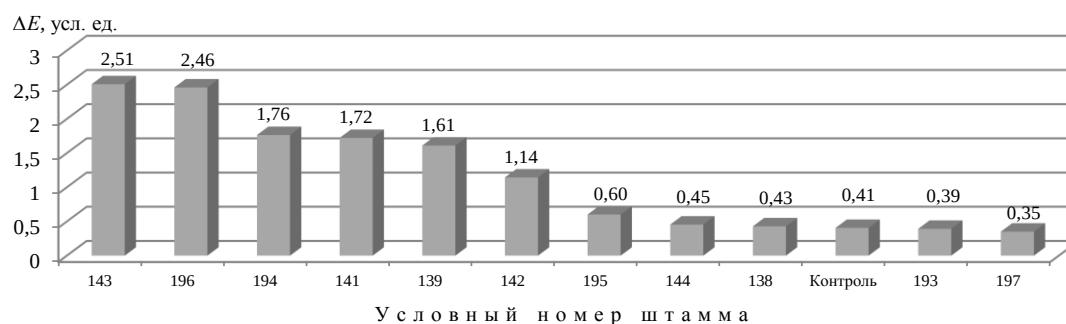


Рис. 7. Цветовое различие ΔE лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом после 45 сут воздействия монокультур грибов по методу 1

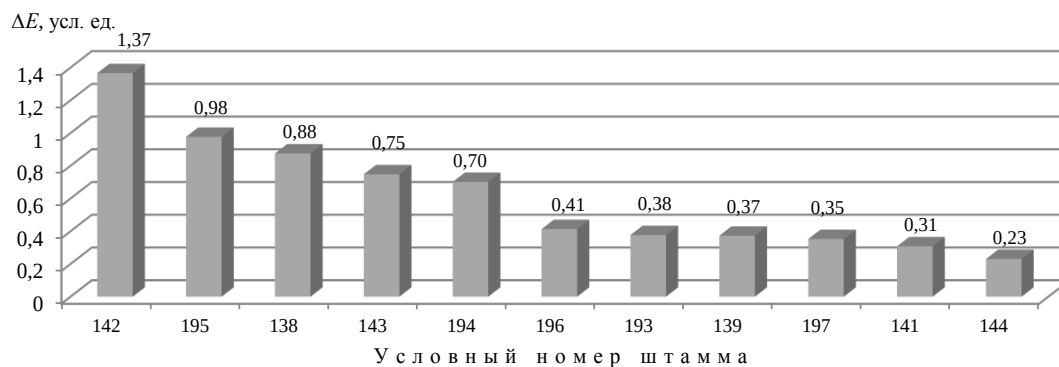


Рис. 8. Цветовое различие ΔE лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом после 90 сут воздействия монокультур грибов по методу 2

Таким образом, наибольшее воздействие на изменение цвета лакокрасочных покрытий отмечено при воздействии штаммов *viam138 Alternaria alternata*, *viam142 Penicillium oxalicum* и *viam139 Arthriniu phaeospermum*, выделенных в Геленджике, и *viam193 Purpureocillium takamizusanense* и *viam196 Aspergillus terreus*, выделенных в Москве.

Изменения блеска исследованных марок лакокрасочных покрытий после воздействия монокультур грибов приведено на диаграммах (рис. 9–16). После испытаний по методу 1 наибольшее изменение блеска со средним значением 19,41 % принадлежит эмали ВЭ-69 красного цвета, остальные типы покрытий показали приблизительно схожие результаты изменения блеска. Наибольшее изменение блеска принадлежит эмали ЭП-140 серого цвета со средними значениями 19,56 и 16,55 % по методам 1 и 2 соответственно. Наибольшие изменения блеска лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом отмечено после воздействия штамма *viam142 Penicillium oxalicum* при испытаниях по методу 1 и после воздействия штамма *viam193 Purpureocillium takamizusanense* при испытаниях по методу 2. Наибольшие изменения блеска лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом отмечено после воздействия штамма *viam139 Arthriniu phaeospermum* при испытаниях по методу 2, по методу 1 разница между грибами незначительная. Наибольшие изменения блеска лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом отмечено после воздействия штамма *viam194 Aspergillus flavus* при испытаниях по методу 1 и после воздействия штамма *viam144 Penicillium rugulosum* при испытаниях по методу 2. Наибольшие изменения блеска лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом отмечено после воздействия штамма *viam194 Aspergillus flavus* при испытаниях по методу 1 и штамма *viam195 Aspergillus niger* при испытаниях по методу 2.

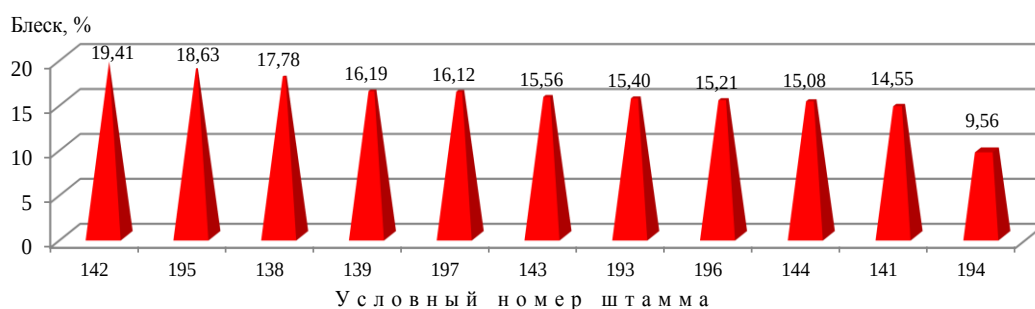


Рис. 9. Изменение блеска лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом после 45 сут воздействия монокультур грибов по методу 1

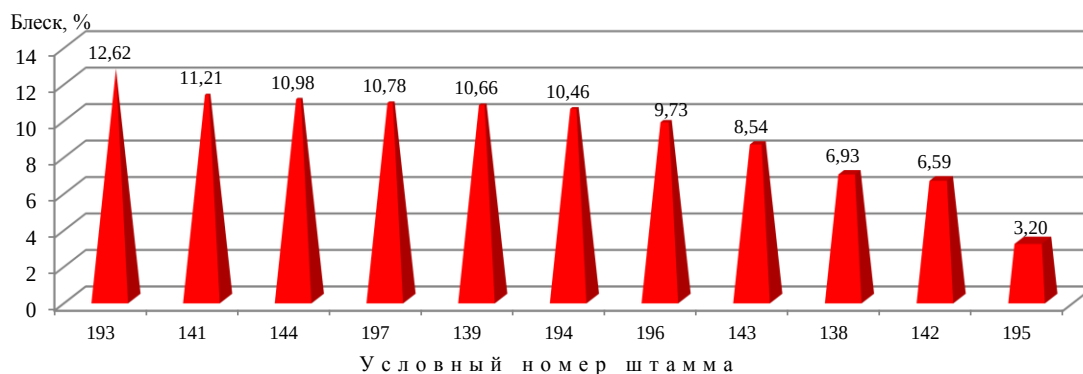


Рис. 10. Изменение блеска лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с красным пигментом после 90 сут воздействия монокультур грибов по методу 2

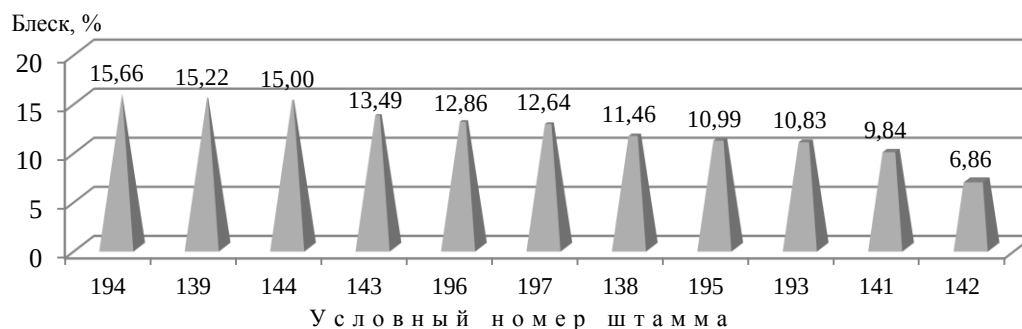


Рис. 11. Изменение блеска лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом после 45 сут воздействия монокультур грибов по методу 1

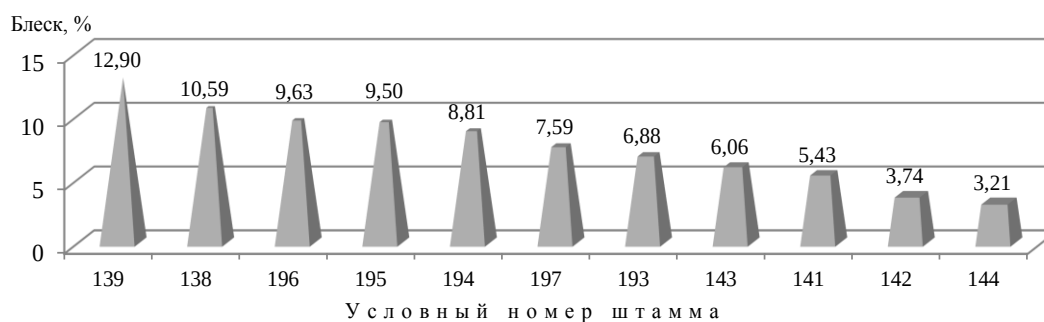


Рис. 12. Изменение блеска лакокрасочного покрытия ВЭ-69 с серым пигментом после 90 сут воздействия монокультур грибов по методу 2



Рис. 13. Изменение блеска лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом после 45 сут воздействия монокультур грибов по методу 1

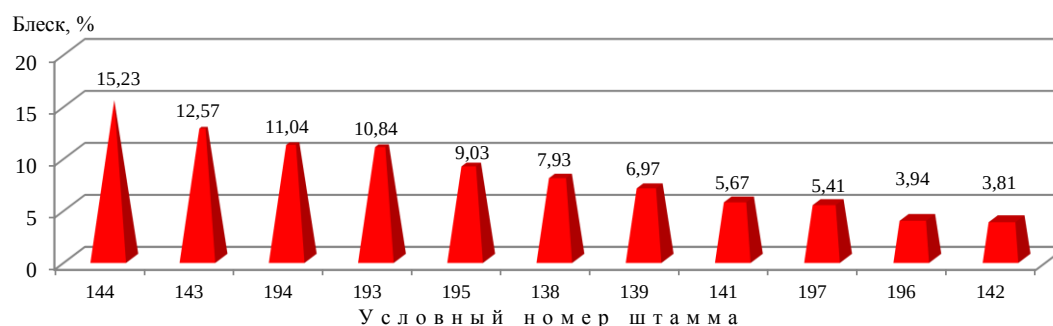


Рис. 14. Изменение блеска лакокрасочного покрытия ЭП-140 с красным пигментом после 90 сут воздействия монокультур грибов по методу 2

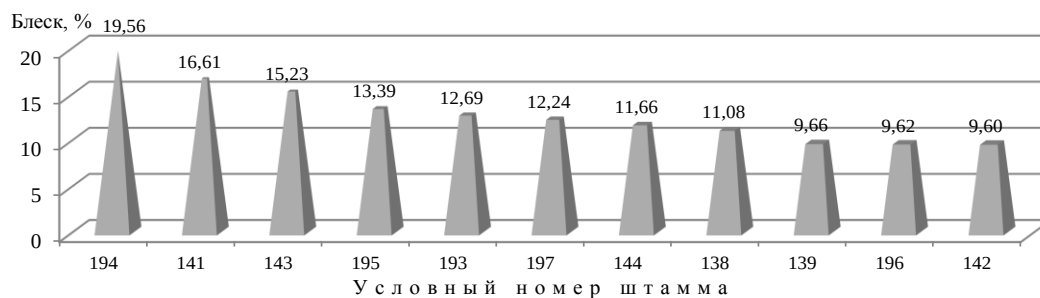


Рис. 15. Изменение блеска лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом после 45 сут воздействия монокультур грибов по методу 1

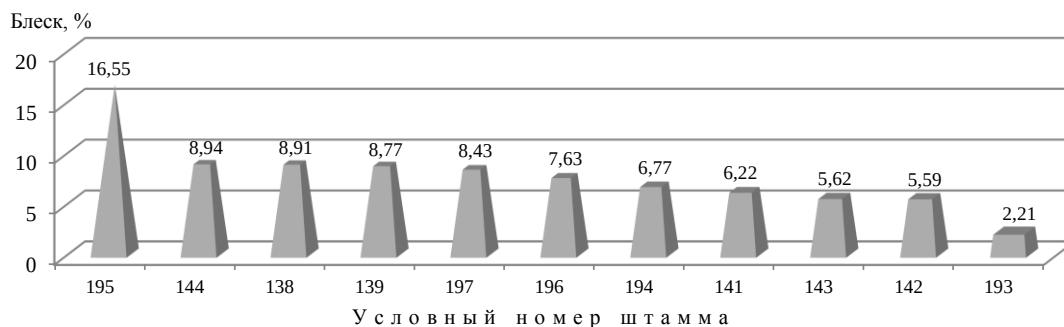


Рис. 16. Изменение блеска лакокрасочного покрытия ЭП-140 с серым пигментом после 90 сут воздействия монокультур грибов по методу 2

Таким образом, наибольшее изменение блеска образцов отмечено после воздействия штамма *viam139 Arthriniun phaeospermum*, выделенного в Геленджике и штаммов *viam194 Aspergillus flavus* и *viam195 Aspergillus niger*, выделенных в Москве.

В результате анализа влияния активного роста микромицетов на цвет и блеск образцов эмалей отмечено, что под влиянием отдельных штаммов наиболее заметные изменения связаны с пигментным составом эмалей. Так, штамм *viam193 Purpureocillium takamizusanense* чаще вызывает большие декоративные изменения обеих марок с красным пигментом, а штамм *viam139 Arthriniun phaeospermum* вызывает большие изменения обеих марок с серым пигментом.

Показано, что после воздействия грибов изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с красным пигментом больше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Изменений защитных свойств, в том числе коррозионных повреждений, после 1,5 и 3 мес воздействия активного роста микромицетов на образцах покрытий эмалей ВЭ-69 и ЭП-140 не выявлено.

Заключения

Выявлены изменения декоративных свойств после воздействия отдельных штаммов микромицетов. Показано, что изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с красным пигментом больше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Исследование адгезионных свойств покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 не выявило каких-либо изменений на всех образцах как после стандартных испытаний с тест-культурами по ГОСТ 9.049–91, так и после длительного (45 и 90 сут) воздействия монокультур микромицетов, выделенных с полимерных материалов в условиях умеренного (г. Москва) и умеренно теплого климата (г. Геленджик).

Отмечено, что под влиянием отдельных штаммов наиболее заметные изменения связаны с пигментным составом эмалей. Так, штамм *viam193 Purpureocillium takamizusanense* чаще вызывает большие декоративные изменения обеих марок с красным пигментом, а штамм *viam139 Arthriniun phaeospermum* вызывает большие изменения обеих марок с серым пигментом.

Коррозионных повреждений на образцах покрытий эмалей ВЭ-69 и ЭП-140 за период испытаний не наблюдалось, что свидетельствует о достаточной стойкости к воздействию грибов покрытия на основе этих эмалей на предварительно загрунтованной алюминиевой подложке.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-53-56009.

Список источников

1. Старцев О.В., Молоков М.В., Ерофеев В.Т. Исследование воздействия плесневых грибов на древесину и ее защитные эпоксидные покрытия методом динамической механической спектроскопии // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 4. С. 34–42.
2. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ. 2016. № 4 (40). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.12.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-11-11.
3. Старцев В.О., Молоков М.В., Старцев О.В., Низина Т.А., Низин Д.Р. Влияние алифатического разбавителя ЭТАЛ-1 на климатическую стойкость эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-20 // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 12. С. 26–36.
4. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Влияние внутренних напряжений на старение полимерных композиционных материалов. Обзор // Механика композитных материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 805–822.
5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 1. С. 1–15.
6. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 16–19.
7. Батраев И.С., Рыбин Д.К., Иванюк К.В., Ульяницкий В.Ю., Штерцер А.А. Износостойкие детонационные покрытия на основе карбида вольфрама для авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 08. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-92-109.
8. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Кодаченко Е.Н., Железняк В.Г. Исследование влияния химической природы грунтовочного слоя на свойства системы покрытий на основе фторполиуретановой эмали // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 09. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
9. Железняк В.Г., Сердцелюбова А.С., Меркулова Ю.И., Скирко П.В. Система лакокрасочных покрытий на основе полиуретановой эмали для защиты лобовых обогреваемых поверхностей изделий авиационной техники // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 1 (66). Ст. 10. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.
10. Меркулова Ю.И., Куршев Е.В., Вдовин А.И., Андреева Н.П. Микроструктурные и электрохимические исследования лакокрасочных покрытий в условиях натуральных климатических испытаний тропического климата Северной Америки // Авиационные материалы и технологии. 2022. № 2 (67). Ст. 11. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 22.12.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
11. Rojas T.I., Aira M.J., Batista A. et al. Fungal biodeterioration in historic buildings of Havana (Cuba) // Grana. 2012. Vol. 51. Is. 1. P. 44–51.
12. Попихина Е.А., Трепова Е.С. Микодеструкторы строительных материалов // Тез. докл. Четвертого съезда микологов России «Современная микология в России». М.: Национальная академия микологии. 2017. Т. 6. С. 424–426.
13. Огаркова Г.Р., Буковская Н.Е., Самусенок Л.В., Огарков Б.Н. Биоповреждения пористых строительных материалов ассоциациями специфичных микроорганизмов // Тез. докл. Третьего съезда микологов России «Современная микология в России». М.: Национальная академия микологии. 2012. Т. 3. С. 224–225.

14. Балюта А.А., Важинская И.С. Стойкость современных строительных материалов к плесневому поражению // Тез. докл. Третьего съезда микологов России «Современная микология в России». М.: Национальная академия микологии. 2012. Т. 3. С. 210.
15. Катаев А.Д., Кураков А.В. Микробная колонизация и деструкция биоразлагаемых синтетических материалов на основе полигидроксibuтирата и полигидроксивалериата в почвах // Тез. докл. Третьего съезда микологов России «Современная микология в России». М.: Национальная академия микологии. 2012. Т. 3. С. 218–219.
16. Гончарова И.А., Сабадаха Е.Н., Тригубович А.М., Черная Н.В. Микологический анализ промышленных материалов, контаминированных микроскопическими грибами // Труды БГТУ. Сер. 2. 2020. № 2. С. 163–168.
17. Смоляницкая О.Л. Микромицеты как потенциальные агенты биоповреждения культурных ценностей и стратегия защиты от них в Государственном Эрмитаже: автореф. дис. ... канд. биол. наук. СПб., 2007. 26 с.
18. Севастьянов Д.В., Сутубалов И.В., Дасковский М.И., Шеин Е.А. Полимерные биокomпозиты на основе биоразлагаемых связующих, армированных натуральными волокнами (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49). С. 42–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-42-50.
19. Горяева А.Г., Великова Т.Д., Добрусина С.А. Микобиота воздуха и композитов бумаги с полимерными покрытиями в Российской национальной библиотеке // Микология и фитопатология. 2010. № 44 (1). С. 10–18.
20. Лугаускас А.Ю., Микульскене А.И., Шляужене Д.Ю. Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов. М.: Наука, 1987. С. 258–259.

References

1. Startsev O.V., Molokov M.V., Erofeev V.T. Investigation of the impact of mold fungi on wood and its protective epoxy coatings by dynamic mechanical spectroscopy. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2016, no. 4, pp. 34–42.
2. Polyakova A.V., Krivushina A.A., Goryashnik Yu.S., Buharev G.M. Microbiological resistance tests under nature conditions in variety of climatic zones. *Trudy VIAM*, 2016, no. 4, paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: December 22, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-11-11.
3. Startsev V.O., Molokov M.V., Startsev O.V., Nizina T.A., Nizin D.R. Influence of the aliphatic thinner ETAL-1 on the climatic resistance of epoxy polymers based on ED-20 resin. *Vse materialy. Entsiklopedicheskiy spravochnik*, 2016, no. 12, pp. 26–36.
4. Kablov E.N., Startsev V.O. Influence of internal stresses on the aging of polymer composite materials. Review. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2021, vol. 57, no. 5, pp. 805–822.
5. Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. 2. New approaches to assessing the corrosiveness of coastal atmospheres. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2016, no. 1, pp. 1–15.
6. Startsev O.V., Medvedev I.M., Kurs M.G. Hardness as the indicator of corrosion of aluminum alloys in sea conditions. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2012, no. 3, pp. 16–19.
7. Batraev I.S., Rybin D.K., Ivanyuk K.V., Ulianitsky V.Yu., Shtertser A.A. Wear resistant detonation coatings based on tungsten carbide for aviation products. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 08. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 22, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-92-109.
8. Merkulova Yu.I., Kuznetsova V.A., Kodachenko E.N., Zheleznyak V.G. Study of the influence of the primer layer's chemical nature on the properties of the coating system based on fluoropolyurethane enamel. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 09. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 22, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-110-119.
9. Zheleznyak V.G., Serdcelyubova A.S., Merkulova Yu.I., Skivko P.V. Paint coating system based on polyurethane enamel for protecting heated frontal surfaces of aviation products. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 1 (66), paper no. 10. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 22, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-1-120-128.

10. Merkulova Yu.I., Kurshev E.V., Vdovin A.I., Andreeva N.P. Microstructural and electrochemical studies of paint coatings under natural climate tests of tropical climate of North America. *Aviation materials and technologies*, 2022, no. 2 (67), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: December 22, 2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2022-0-2-120-130.
11. Rojas T.I., Aira M.J., Batista A. et al. Fungal biodeterioration in historic buildings of Havana (Cuba). *Grana*, 2012, vol. 51, is. 1, pp. 44–51.
12. Popikhina E.A., Trepova E.S. Mikodestrukturny building materials. *Report Fourth Congress of Russian Mycologists "Modern Mycology in Russia"*. Moscow: National Academy of Mycology, 2017, vol. 6, pp. 424–426.
13. Ogarkova G.R., Bukovskaya N.E., Samusenok L.V., Ogarkov B.N. Biodamage of porous building materials by associations of specific microorganisms. *Report Third Congress of Russian Mycologists "Modern Mycology in Russia"*. Moscow: National Academy of Mycology, 2012, vol. 3, pp. 224–225.
14. Balyuta A.A., Vazhinskaya I.S. The resistance of modern building materials to mold damage. *Report Third Congress of Russian Mycologists "Modern Mycology in Russia"*. Moscow: National Academy of Mycology, 2012, vol. 3, pp. 210.
15. Kataev A.D., Kurakov A.V. Microbial colonization and destruction of biodegradable synthetic materials based on polyhydroxybutyrate and polyhydroxyvalerate in soils. *Report Third Congress of Russian Mycologists "Modern Mycology in Russia"*. Moscow: National Academy of Mycology, 2012, vol. 3, pp. 218–219.
16. Goncharova I.A., Sabadakha E.N., Trigubovich A.M., Chernaya N.V. Mycological analysis of industrial materials contaminated with microscopic fungi. *Proceedings of BSTU. Ser.: 2*, 2020, no. 2, pp. 163–168.
17. Smolyanitskaya O.L. *Micromycetes as potential agents of biodamage of cultural values and a strategy for protection against them in the State Hermitage Museum*: thesis, Cand Sc. (Biol.). SPb., 2007, 26 p.
18. Sevastyanov D.V., Sutubalov I.V., Daskovskij M.I., Shein E.A. Polymer biocomposites based on biodegradable binders reinforced by natural fibers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 4 (49), pp. 42–50. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-42-50.
19. Goryaeva A.G., Velikova T.D., Dobrusina S.A. Mycobiota of air and polymer-coated paper composites in the Russian National Library. *Mikologiya i fitopatologiya*, 2010, no. 44 (1), pp. 10–18.
20. Lugauskas A.Yu., Mikulskene A.I., Shlyauzhene D.Yu. *Catalog of micromycetes – biodestructors of polymeric materials*. Moscow: Nauka, 1987, pp. 258–259.

Информация об авторах

Антипов Владислав Валерьевич, заместитель генерального директора по науке, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Кривушина Анастасия Александровна, старший научный сотрудник, к.б.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Старцев Валерий Олегович, начальник лаборатории, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Коган Алексей Маркович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladislav V. Antipov, Deputy Director General for Science, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Anastasia A. Krivushina, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Bio.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Valery O. Startsev, Head of Laboratory, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleksey M. Kogan, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 27.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 01.03.2023.

The article was submitted 27.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 01.03.2023.

Научная статья

УДК 620.192.63

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-142-152

ПРИРОДА ШУМОВ В ЦИФРОВОЙ РАДИОГРАФИИ, ИХ МОДЕЛИРОВАНИЕ И СПОСОБЫ ПОДАВЛЕНИЯ В ЦИФРОВОМ РАДИОГРАФИЧЕСКОМ ИЗОБРАЖЕНИИ (обзор)

Е.И. Косарина¹, Н.А. Михайлова¹, П.В. Суворов¹, А.А. Демидов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены вопросы природы шумов при формировании цифровых радиографических изображений. Проведена классификация видов шума и определено, какие из его видов возможно убрать из цифрового изображения. Изучены способы моделирования шумов и оценки их уровня, а также подавления; отмечены достоинства и недостатки каждого из рассмотренных способов. Показано, какие шумы возникают на этапах формирования радиационных изображений и преобразования их в цифровые. Отмечено, что шум квантования не может быть устранен последующей фильтрацией, так как является неотъемлемой характеристикой цифровой детекторной системы.

Ключевые слова: цифровая радиография, цифровое изображение, пиксель, шум квантования, флуктуационный шум, пространственный спектр изображения

Для цитирования: Косарина Е.И., Михайлова Н.А., Суворов П.В., Демидов А.А. Природа шумов в цифровой радиографии, их моделирование и способы подавления в цифровом радиографическом изображении (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-142-152.

Scientific article

THE NATURE OF NOISE IN DIGITAL RADIOGRAPHY, THEIR MODELING AND WAYS OF SUPPRESSION IN THE DIGITAL RADIOGRAPHIC IMAGE (review)

E.I. Kosarina¹, N.A. Mikhaylova¹, P.V. Suvorov¹, A.A. Demidov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Questions of the nature of noise are considered when forming digital radiographic images. Classification of types of noise is carried out and are defined, what of its types it is possible to clean from the digital image. Ways of modeling of noise and assessment of their level, and also suppression are studied; merits and demerits of each of the considered ways are noted. It is shown, what noise arise at stages of forming of radiation images and their transformations to the digital. It is noted that the quantization noise cannot be eliminated with the subsequent filtering as is the integral characteristic of digital detector system.

Keywords: digital radiography, digital image, pixel, quantization noise, fluktuatsionny noise, space range of the image

For citation: Kosarina E.I., Mikhaylova N.A., Suvorov P.V., Demidov A.A. The nature of noise in digital radiography, their modeling and ways of suppression in the digital radiographic image (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 6 (124), paper no. 12. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-6-142-152.

Введение

В настоящее время информационные технологии получили новое развитие – цифровизацию, которая затрагивает все стороны жизнедеятельности человека, в том числе при создании новых материалов и исследовании их качества методами неразрушающего контроля [1, 2]. Среди всех видов и методов неразрушающего контроля радиационные методы по их распространению в производстве изделий и частично при их эксплуатации занимают одно из первых мест [3]. В радиационном неразрушающем контроле одним из аспектов цифровизации является применение цифровых детекторных систем, используемых как непосредственно в качестве преобразователей радиационных изображений, так и блоков, входящих в состав систем рентгеновской компьютерной томографии [4]. Основная проблема широкого распространения систем цифровой радиографии состоит в достижении качества получаемого изображения. Оно должно быть не хуже качества, получаемого на радиографическом снимке при соблюдении требуемого регламента. Проведены исследования по замене пленочной рентгенографии на цифровую радиографию с использованием цифровой детекторной системы. Результат исследования замены радиографической пленки показал, что наиболее адекватным решением является применение цифровых детекторных систем.

Действительно преимущества цифровой радиографии очевидны, тем более что их технический прогресс не стоит на месте. В настоящее время широко используются детекторные системы с разрешением 100–200 мкм при толщине исследуемых объектов 20–40 см. Усовершенствуются также и скинтлляторы: изменение состава направлено на повышение их радиационной устойчивости и чувствительности к излучению. Отчетливо видна тенденция к увеличению разрешающей способности детекторов – уже существуют детекторы с размером пикселя 75 и даже 50 мкм. Качество детекторов постоянно растет. Однако их успешное внедрение в неразрушающий контроль на производстве заключается не только в том, чтобы использовать более совершенные детекторные системы, но и в том, чтобы их адаптация к тем или иным объектам контроля проходила не эмпирически (путем проб и ошибок), а априори. Для этого необходимы методы и средства, применение которых объективно и просто дает оценку качества изображений. В отличие от традиционной радиографии качество цифрового изображения определяется не столько контрастом, сколько величиной отношения сигнал/шум.

Природа шумов при контроле изделий методом цифровой радиографии

Уровень шума цифрового изображения объектов контроля значительно превышает уровень шумов изображения, выполненного на радиографическом снимке. Поэтому, чтобы увеличить отношение сигнал/шум и хотя бы незначительно приблизить его к аналогичному параметру для радиографического снимка, необходимо провести анализ природы шумов при формировании цифрового изображения. Шум – это случайный процесс, не несущий полезной информации, который невозможно выразить аналитически [5]. На каждом этапе формирования и преобразования любого изображения воздействие шумов неизбежно (рис. 1).

Если на цифровом изображении (рис. 2, а) вдоль произвольно выбранной линии AB измерять уровень серого G_i в каждом из пикселей (p_1 – p_6), то получим картину, представленную на рис. 2, б. Каждый i -й пиксель представляет собой прямоугольный импульс, амплитуда которого равна G_i , а длительность импульса равна размеру пикселя. Уровень серого в каждом из рассматриваемых пикселей представляет собой результат воздействия, вызванный сигналом и шумом. Составляющая уровня серого, связанная с шумом для данного пикселя, не зависит от шума в пикселях из его окрестности.

Это обстоятельство соответствует определению «белого» шума. Пространственная частота для всех пикселей одинакова, она же является максимальной пространственной частотой цифровой детекторной системы. Все мелкие элементы изображения, размеры которых меньше утроенного размера пикселя, не могут быть воспроизведены данной детекторной системой.

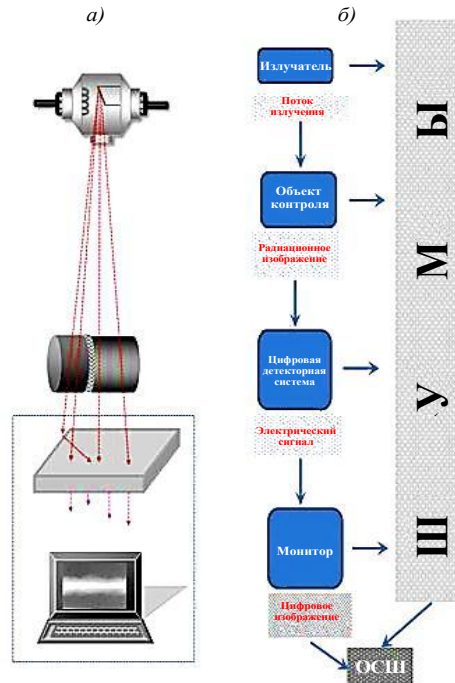


Рис. 1. Схемы контроля (а) и формирования и преобразования радиационного изображения в цифровое (б); ОСШ – отношение сигнал/шум

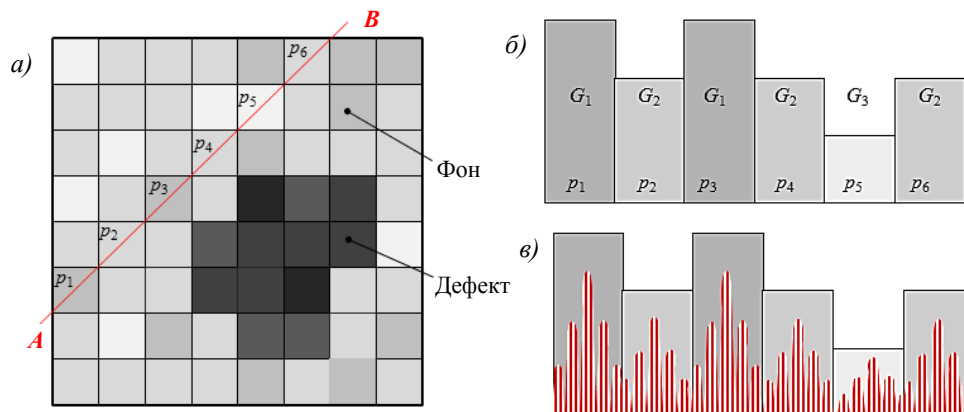


Рис. 2. Условное цифровое изображение на экране монитора цифрового детектора: а – изображение объекта с дефектом; б – пиксели p_{1-6} вдоль линии AB с присущими им уровнями серого; в – пространственный спектр пикселей p_{1-6}

Природа шумов цифрового изображения различна.

Во-первых, сигнал, поступающий на вход детектора (радиационное изображение), помимо полезного сигнала содержит шум. Шум радиационного изображения вызван случайным характером зарождения фотонов в источнике излучения, комптоновским рассеянием, колебаниями толщины и плотности объекта контроля, которые не являются дефектом.

Во-вторых, сам детектор является сложной электронной системой, производящей шумы, различные по своей природе. Электроника детекторной системы производит флуктуационные шумы, которые складываются:

- из шума, порожденного флуктуациями объемной плотности электрического заряда в элементах электрических схем преобразователей;
- из хаотического теплового движения заряда и наличия темновых токов.

В-третьих, причины искаженного изображения возникают в связи с дискретизацией и количеством уровней серого – это шумы квантования. Величина шума квантования представляет собой разность между исходным изображением и его дискретизированной и квантованной копией (рис. 3) [6].

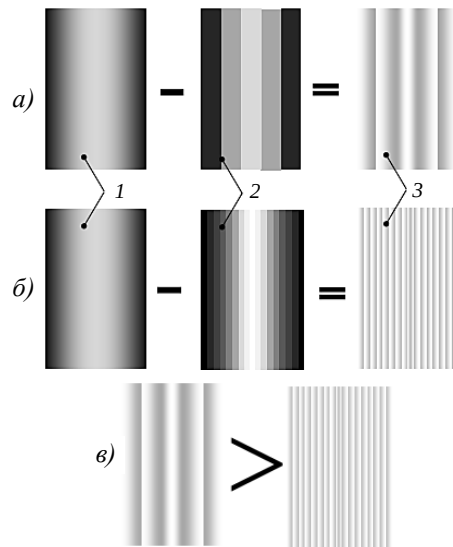


Рис. 3. Природа возникновения шумов квантования при разных уровнях дискретизации (а, б): 1 – исходное изображение; 2 – дискретизированные копии изображения; 3 – шумы квантования при разных уровнях дискретизации; в – сравнение шумов квантования при разных уровнях дискретизации

Шум квантования коррелирован с входным сигналом, поэтому он не может устраняться при последующей фильтрации – он тем меньше, чем больше уровней квантования и чем меньше размер пикселя. Каждому детектору присущ свой шум квантования, поэтому, чтобы его уменьшить, необходимо выбрать другую детекторную систему с матрицей, имеющей большее число уровней квантования с меньшим размером пикселей. Шумы квантования определяются размером пикселя p [мм]. Пространственный спектр шумов квантования принято называть высокочастотным при размере пикселя $p = 100$ мкм и пространственной частоте $1/p = 10^4$ мм⁻¹.

Контрастные свойства шумов квантования невысоки, однако их присутствие ухудшает воспроизведение мелких и малоcontrastных дефектов.

Как правило, выделяют две группы моделей шума: пространственные и частотные. Пространственные модели описывают статистическое распределение шума в яркостном пространстве [7]. Модель может быть описана одноименным законом распределения плотности вероятности значений в уровнях серого. Частотные модели описывают распределение спектральной плотности мощности шума, которое может быть получено при помощи быстрого преобразования Фурье.

К ним обычно относят белый шум, имеющий одинаковое значение спектральной плотности мощности во всем частотном диапазоне.

В цифровых детекторных системах (ЦДС) на экране монитора виден суммарный шум входного сигнала, флуктуационный и шум квантования.

Шум входного сигнала

При напряжении на аноде рентгеновской трубки, равном U , создается электростатическое поле, в котором электроны приобретают потенциальную энергию, равную $\bar{e} \cdot U$, где $\bar{e}$ – заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Под действием электростатического поля электрон притягивается к положительному потенциалу анода. Потенциальная энергия электронов, находящихся в вакуумном пространстве рентгеновской трубки, превращается в кинетическую [8, 9]. При их резком торможении на вольфрамовой мишени анода кинетическая энергия электронов трансформируется двумя способами:

– при прохождении электрона в электронном слое материала мишени происходит потеря кинетической энергии электрона за счет ионизации атомов и повышения температуры мишени – так называемые ионизационные и тепловые потери;

– если электрон достигает ядра, то при столкновении с ним образуется фотон тормозного излучения, и поскольку к ядру электрон может подойти с любой кинетической энергией, утратив часть ее при прохождении электронного слоя, то энергия тормозного фотона может быть любой, но не более потенциальной энергии электрона в электростатическом поле рентгеновской трубки $\bar{e}U$.

В этом заключается стохастичность процесса зарождения фотонов, составляющих тормозное рентгеновское излучение. На выходе из рентгеновского излучателя поток фотонов тормозного излучения является случайной величиной, имеющей определенные статистические характеристики. Для их описания возможно применение такой вероятностно-статистической модели, которая бы репрезентативно описывала процесс генерации фотонов. Согласно работе [10], была доказана репрезентативность принятого распределения Пуассона. Вероятность зарождения фотона с энергией $\varepsilon_{\text{ср}} = \frac{2}{3} \cdot \bar{e} \cdot U$

определяется соотношением $P_m = \frac{(p \cdot \varepsilon_{\text{ср}})^m}{m!} \cdot e^{-\varepsilon_{\text{ср}}}$, где $m = 1, 2, 3, \dots, n$; $0 \leq \bar{e} \cdot U$;

e – основание натурального логарифма (неперово число); p – вероятность того, что электрон столкнется с ядром и произойдет зарождение фотона. Общее количество электронов в рентгеновской трубке N_e с анодным током I определится из соотношения

$I = \frac{Q}{t} = \frac{N_e \cdot \bar{e}}{t}$ [мА = Кл/с], где Q – суммарный заряд всех электронов, составляющих

ток рентгеновской трубки, Кл; тогда $N_e = \frac{I \cdot t}{\bar{e}}$. На основании статистических данных,

представленных в работе [11], на каждые сто электронов приходится один фотон $N_{\text{ф}} = 0,01 N_e$, следовательно, вероятность того, что хотя бы один электрон породит один фотон, составляет $p = 0,01$.

Для распределения Пуассона характерно, что его математическое ожидание и дисперсия равны $\varepsilon_{\text{ср}}$. При работе рентгеновской трубки статистически известно, что большинство фотонов имеют энергию, равную $\varepsilon_{\text{ср}} = \frac{2}{3} \cdot \bar{e}U$. При анодном напряжении 100 кВ и токе 10 мкА образуется

$$N_{\text{ф}} = \frac{0,01 \cdot I \cdot t}{\bar{e}} = \frac{0,01 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot 1}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 6,25 \cdot 10^{11} \text{ фотонов.}$$

На рис. 4 представлено распределение числа фотонов, выходящих из окна рентгеновской трубки, по энергии. Это, по сути, пуассоновская модель:

$$P_{N_{\phi}} = \frac{\varepsilon_{\text{ср}}^{N_{\phi}}}{N_{\phi}!} \cdot e^{-\varepsilon_{\text{ср}}}.$$

Вычисление таких больших чисел сопряжено с трудностями, поэтому используем неравенство Чебышева: $\{P[N_{\phi} - M(N_{\phi, \text{ср}})] \geq \delta\} \leq \frac{\sigma^2}{\delta^2}$ при $\delta = 2\sigma$ – вероятность $P \leq 0,5$; при $\delta = \sigma$ – $0,5 \leq P \leq 1$, где $M(N_{\phi, \text{ср}})$ – среднее число фотонов; δ , σ – соответственно произвольное и стандартное отклонение от среднего значения $M(N_{\phi, \text{ср}})$.

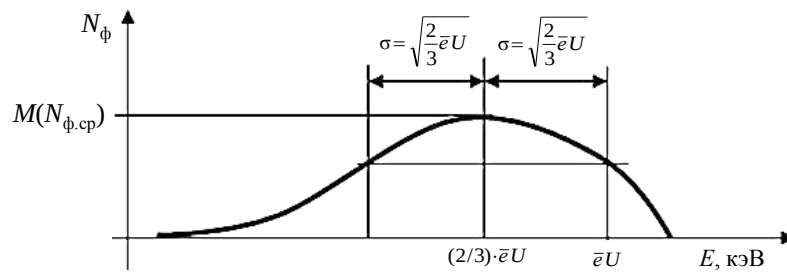


Рис. 4. Распределение числа фотонов по энергии на выходе из рентгеновской трубки

Поток фотонов в количестве N_{ϕ} , направленный на объект контроля, взаимодействует с ним, и создается теневое радиационное изображение, содержащее как полезную информацию (сигнал), так и шум. Принято считать [12], если число фотонов, создающих сигнал, $N_{\text{из}}$, то число фотонов, создающих шум, $N_{\text{ш}} = \sqrt{N_{\text{из}}}$.

Каждый фотон, генерируемый рентгеновской трубкой, обладает некоторой энергией $\varepsilon_i = h\nu_i$, где $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – энергетическая постоянная Планка; ν – частота колебаний, с^{-1} . Доза D и мощность дозы излучения J определяются соответственно соотношениями: $D = h\nu_{N_1} + h\nu_{N_2} + \dots + h\nu_{N_i} + \dots + h\nu_{N_{\phi}} = \sum_{N_i=N_1}^{N_{\phi}} h\nu_{N_i}$ и $J = \frac{D}{t}$, где t – продолжительность излучения, с.

Для сигнала и шума выражения через дозу и мощность дозы соответственно: $D_{\text{из}}$, $J_{\text{из}}$ – доза и мощность дозы излучения, формирующие радиационное изображение объекта контроля; $D_{\text{ш}} = \sqrt{D_{\text{из}}}$, $J_{\text{ш}} = \sqrt{J_{\text{из}}}$ – доза и мощность дозы излучения, формирующие радиационное изображение шума.

Для объекта контроля толщиной d [см], выполненного из материала с линейным коэффициентом ослабления излучения μ [см^{-1}], радиационное изображение объекта: $J_{\text{из}} = J e^{-\mu d}$.

Если на объект контроля падают фотоны, энергия которых подчиняется пуассоновскому распределению, то очевидно, что любая часть этих фотонов распределена по закону Пуассона, в том числе и та их часть, которая участвовала в формировании радиационного изображения из объекта контроля. Распределение энергии фотонов, составляющих шум, также подчиняется пуассоновскому распределению, но с измененными математическими ожиданиями и дисперсиями. Величина радиационного изображения шума, создаваемого стохастичностью фотонов и их энергий: $J_{\text{ш}} = \sqrt{J_{\text{из}}} = \sqrt{J e^{-\mu d}}$. Этот шум, состоящий из фотонов, поступает на вход детектора и, суммируясь с собственным

шумом детектора при отсутствии сигнала, создает шумовую картину на его выходе. Эти шумы неотделимы друг от друга, поэтому дадим им количественную оценку. Шум радиационного изображения состоит из отдельных фотонов – стохастических и независимых друг от друга фотонов. Оценим уровень радиационного изображения. Для рентгеновского аппарата мощность дозы излучения при анодном напряжении U и токе I определяется соотношением $J = k_{\text{апп}} \cdot U_a^n \cdot I$, где U_a – напряжение на аноде рентгеновской трубки; I – анодный ток трубки; $k_{\text{апп}}$ – аппаратный коэффициент, зависящий от схемы питания рентгеновской трубки. Мощность экспозиционной дозы J , выделяемой рентгеновским аппаратом, можно определить по обобщенной формуле $J = \frac{P_T \cdot I}{F^2}$, где P_T – лучевая отдача трубки, $\text{Р} \cdot \text{см}^2/(\text{мА} \cdot \text{с})$; I – ток трубки, мА; F – расстояние от анода трубки до монитора, м (рис. 5).

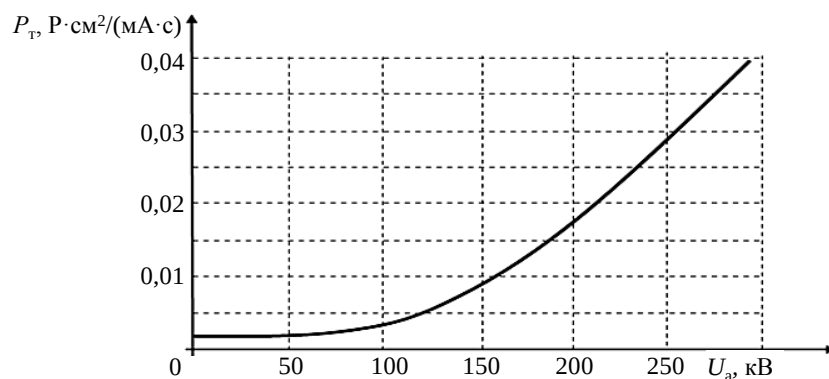


Рис. 5. Лучевая отдача рентгеновской трубки

Мощность дозы шума определим из соотношения $J_{\text{ш}} = \sqrt{\frac{P_T \cdot I}{F^2}} \cdot e^{-\mu d}$. Это величина стохастическая, в общем случае с неизвестным распределением. Посредством цифрового детектора происходит преобразование радиационного изображения (сигнала и шума) в цифровое изображение, на котором цифровой шум заметен в виде наложенной маски из пикселей случайной яркости, поэтому реконструированное изображение, по сравнению с исходным, имеет искаженный характер.

Для проведения оценки шума его моделируют тем или иным адекватным образом. Проведем анализ некоторых наиболее распространенных оценок шума цифровой изобразительной информации.

При проведении оценки шумов в цифровых изображениях их моделируют двумя группами: пространственными и частотными.

Обзор способов моделирования шумов *Пространственные модели*

Описание пространственной модели осуществляют посредством выбора наиболее репрезентативных статистических распределений шума – например, Гауссово и экспоненциальное распределение или др.

В работе [13] рассмотрены эталонные и неэталонные оценки качества изображений. Для осуществления *эталонного* способа оценки необходимо иметь эталонное изображение, представляющее собой, допустим, цифровую рентгенограмму объекта контроля, которая подверглась обработке тем или иным способом. Далее для оценки

шума цифрового изображения реальной рентгенограммы ее представляют как некую аддитивную модель, т. е. результирующий сигнал B выражают формулой $B = A + N$, где A – полезная составляющая сигнала, описывающего изображение; N – шумовая составляющая сигнала.

Количественную оценку шума определяют по статистическим показателям. В качестве абсолютной оценки применяется среднеквадратичное отклонение реального сигнала, описывающего изображение, от полезного, т. е. среднеквадратичное значение шума [14].

Неэталонная оценка качества цифрового изображения осуществляется в основном по трем вариантам. Первые два основаны на оценке отклонений от медианы и анализе результатов вейвлет-преобразования, а третий – это так называемый блочный вариант.

В первом случае вычисляют массив пикселей (MAD), составляющих изображение, затем – массив MAD, содержащий отклонения от медианы для каждого пикселя всего изображения: $MAD(i, j) = I(i, j) - \text{median}[I(i, j)]$, где $I(i, j)$ – отсчет, описывающий пиксель с координатами i и j ; $\text{median}[I(i, j)]$ – медиана пикселя $I(i, j)$.

Затем вычисляют медиану для всего массива MAD и умножают на полученный опытным путем коэффициент: $\bar{N} = 1,483 \cdot \text{median}(\text{MAD})$. Результатом расчета является среднеквадратичное значение шума. Достоинство данного метода – простота в реализации. Среди его недостатков можно выделить потребность в дополнительной памяти ЦДС для хранения массива MAD, а также неоднозначность при выборе рабочего окна для вычисления медианы для каждого пикселя на первом этапе.

На основе анализа результатов *вейвлет-преобразования* изображения существует множество методов оценки уровня шума. Их основная идея заключается в статистическом анализе распределения коэффициентов вейвлет-преобразования в зависимости от типов вейвлета.

Основные недостатки этого метода – это потребность в большом объеме дополнительной памяти ЦДС для хранения вейвлет-коэффициентов и гистограмм их распределения, а также достаточно сложные математические вычисления.

Классический алгоритм *блочного* метода заключается в разбиении изображения на отдельные части и поиске частей изображения с наименьшим среднеквадратичным отклонением отсчетов от среднего значения [15]. Среднее значение среднеквадратичного отклонения для N блоков рассчитывают по формуле

$$\bar{N} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^N \sigma_k^2},$$

где N – априорно выбранное количество блоков с минимальной дисперсией отсчетов; σ_k^2 – дисперсия для k -го блока с наименьшей дисперсией сигналов; $\bar{N}$ – среднеквадратичное значение шума (величина $\bar{N}$ представляет собой оценку уровня шума).

Достоинство данного метода – простота и малое количество памяти ЦДС, требуемой в ходе анализа. В качестве недостатка требуется указать неэффективность данного метода на изображениях, не имеющих больших гладких областей, и неоднозначность подходов к выбору размера и количества анализируемых блоков.

Частотные модели

С помощью частотной модели можно описать распределение уровня серого от пространственной частоты, которое получают дискретным преобразованием Фурье исследуемого цифрового изображения [16]. Модели шума можно представить следующими видами (рис. 6):

- белый шум, имеющий одинаковое значение уровня серого во всем диапазоне пространственных частот;
- красный шум, имеющий снижающийся уровень серого с ростом пространственной частоты;
- синий шум, имеющий возрастающий уровень серого с ростом пространственной частоты;
- серый шум, имеющий высокий уровень серого в областях высоких и низких пространственных частот.

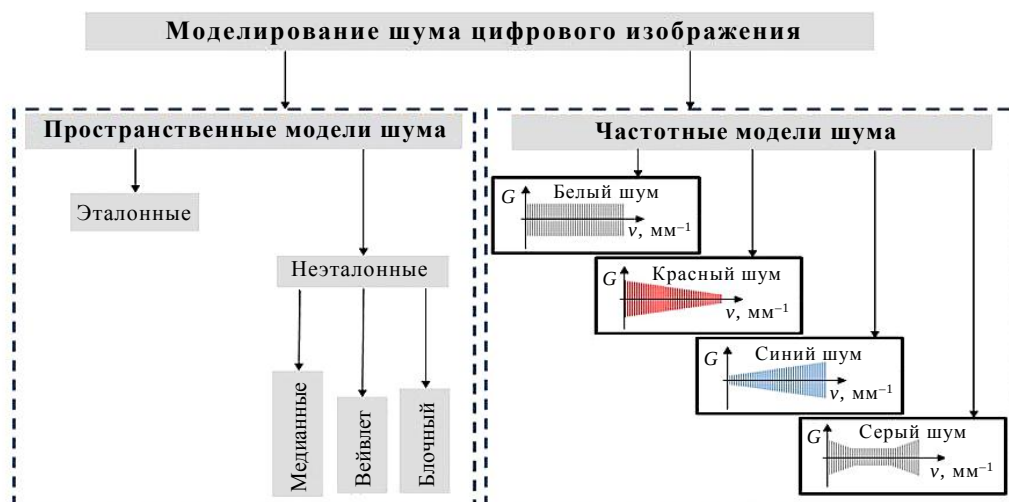


Рис. 6. Варианты моделирования для оценки шумов в цифровом изображении (G – уровень серого)

В работе [17] приведено описание эксперимента оценки шумов частотным методом. В качестве шумового воздействия на изображение автор обоснованно выбрал модель белого шума. При изучении пространственного спектра цифрового изображения отмечено, что для реального цифрового изображения характерно наличие некоторых частотных составляющих с высоким значением уровня серого. Для белого шума эти составляющие соответствуют высоким пространственным частотам. Поскольку преобразование Фурье является линейным оператором, все высокие пространственные частоты спектра можно считать, относящимися к шуму.

Недостатками этого метода оценки шумов являются потребность в большом объеме памяти ЦДС и сложность вычислений преобразования Фурье.

Результаты работы получены с использованием ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Заключения

Проведен анализ:

- природы шумов при формировании цифрового радиографического изображения;
- оценки шума при моделировании его разными способами.

Установлено, что все способы моделирования имеют недостатки, не позволяющие выделить преимущество любого из них. Основными недостатками практически всех изученных способов оценки шума являются сложность их реализации, неоднозначность результатов и требования большого объема памяти ЦДС.

В связи с вышеизложенным требуется провести исследования и разработать простые физические средства, позволяющие имитировать шум в широком диапазоне пространственных частот. Такие разработки будут способствовать более широкому внедрению цифровой радиографии в промышленность.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник РАН. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.
2. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Мельников А.А., Щур П.А. Применение функциональных и адаптивных материалов, полученных способом 3D-печати (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 2 (108). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.04.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.
3. Славин А.В., Далин М.А., Диков И.А., Бойчук А.С., Чертищев В.Ю. Современные тенденции развития акустических методов неразрушающего контроля в авиационной отрасли (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 12 (106). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.01.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-96-106.
4. Обухова Н.А., Мотако А.А., Поздеев А.А. Исследование и разработка методов улучшения эндоскопических (медицинских) изображений // Известия вузов России. Радиоэлектроника. 2019. Т. 22. № 2. С. 22–29.
5. Гонсалес Р., Вудс Р. Цифровая обработка изображений. 3-е изд., испр. и доп. М.: Техносфера, 2019. 1104 с.
6. Яне Б. Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2007. 583 с.
7. Косарина Е.И., Демидов А.А., Михайлова Н.А., Смирнов А.В. Теоретические аспекты при создании электронных эталонных рентгеновских снимков, содержащих количественную информацию // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 4 (57). С. 87–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-87-94.
8. Лапшенков Е.М. Неэталонная оценка уровня шума цифрового изображения на основе гармонического анализа // Компьютерная оптика. 2012. Т. 36. № 3. С. 439–447.
9. Amer A., Dubois E. Fast and reliable structure-oriented video noise estimation // IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology. 2005. Vol. 15. P. 113–118.
10. Бабаян П.В., Буркина О.Н., Муравьев В.С. Алгоритм проекции времени экспозиции для видеокамер в системе анализа изображений // Сб. докл. 24-й Междунар. конф. «Цифровая обработка сигналов и ее применение – ЦОС-2022». М.: РНТО РЭС им. А.С. Попова, 2022. С. 201–205.
11. Колесникова Т.Н. Анализ шумов электронных схем как эффективное средство обеспечения целостности сигнала // Электронные компоненты. 2018. № 12. С. 18–22.
12. Янчжао В. Исследование влияния квантовых шумов на качество распознавания материалов методом дуальных энергий при досмотровом контроле объектов: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2018. 164 с.
13. Мингазин А.Т. Минимум максимальной взвешенной ошибки аппроксимации АЧХ классических аналоговых и цифровых фильтров // Цифровая обработка сигналов. 2018. № 4. С. 18–22.
14. Ян Ч. Разработка алгоритмов цифровой обработки данных для радиографических и томографических систем неразрушающего контроля: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2019. 127 с.
15. Косарина Е.И., Крупнина О.А., Демидов А.А., Михайлова Н.А. Цифровое оптическое изображение и его зависимость от радиационного изображения при неразрушающем контроле методом цифровой рентгенографии // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
16. Бессонов В.Б. Программно-аппаратные комплексы для микрофокусной рентгеновской компьютерной томографии: дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2022. 188 с.
17. Ингачева А.С., Шешкус А.В., Чернов Т.С. и др. Рентгеновский компьютерный томограф – новый инструмент в распознавании // Труды ИСА РАН. 2018. Спецвып. С. 90–95.

References

1. Kablov E.N. Materials of a new generation and digital technologies for their processing. *Vestnik RAN*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 331–334.
2. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Melnikov A.A., Schur P.A. Application of functional and adaptive materials obtained by 3D printing (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 2 (108), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: April 27, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-2-32-51.

3. Slavin A.V., Dalin M.A., Dikov I.A., Boychuk A.S., Chertishchev V.Yu. Current trends in development of acoustic non-destructive testing methods in aviation industry (review). *Trudy VIAM*, 2021, no. 12 (106), paper no. 11. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: January 19, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-12-96-106.
4. Obukhova N.A., Motako A.A., Pozdeev A.A. Research and development of methods for improving endoscopic (medical) images. *Izvestiya vuzov Rossii. Radioelectronics*, 2019, vol. 22, no. 2, pp. 22–29.
5. Gonzalez R., Woods R. *Digital image processing*. 3rd ed., rev. and add. Moscow: Technosfera, 2019, 1104 p.
6. Yane B. *Digital image processing*. Moscow: Technosfera, 2007, 583 p.
7. Kosarina E.I., Demidov A.A., Mikhaylova N.A., Smirnov A.V. Theoretical aspects when creating electronic reference X-ray images containing quantitative information. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 87–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-87-94.
8. Lapshenkov E.M. Non-reference estimation of the noise level of a digital image based on harmonic analysis. *Kompyuternaya optika*, 2012, vol. 36, no. 3, pp. 439–447.
9. Amer A., Dubois E. Fast and reliable structure-oriented video noise estimation. *IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology*, 2005, vol. 15, pp. 113–118.
10. Babayan P.V., Burkina O.N., Muravyov V.S. Exposure time projection algorithm for video cameras in the image analysis system. *Collection of reports of the 24th Intern. conf. "Digital signal processing and its application – DSP-2022"*. Moscow: RNTO RES im. A.S. Popova, 2022, pp. 201–205.
11. Kolesnikova T.N. Noise Analysis of Electronic Circuits as an Effective Means of Ensuring Signal Integrity. *Elektronnye komponenty*, 2018, no. 12, pp. 18–22.
12. Yangzhao V. *Investigation of the influence of quantum noise on the quality of material recognition by the dual energy method during inspection control of objects*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Tomsk, 2018, 164 p.
13. Mingazin A.T. Minimum maximum weighted error of approximation of the frequency response of classical analog and digital filters. *Tsifrovaya obrabotka signalov*, 2018, no. 4, pp. 18–22.
14. Yan Ch. *Development of algorithms for digital data processing for radiographic and tomographic systems of non-destructive testing*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Tomsk, 2019, 127 p.
15. Kosarina E.I., Krupnina O.A., Demidov A.A., Mikhaylova N.A. Digital optical pattern and its dependence on the radiation image at non-destructive testing by method of digital radiography. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 1 (54), pp. 37–42. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-37-42.
16. Bessonov V.B. *Software and hardware systems for microfocus X-ray computed tomography*: thesis, Dr. Sc. (Tech.). St. Petersburg, 2022, 188 p.
17. Ingacheva A.S., Sheshkus A.V., Chernov T.S. X-ray computed tomograph – a new tool in recognition. *Trudy ISA RAN*, 2018. Special issue, pp. 90–95.

Информация об авторах

Косарина Екатерина Ивановна, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Михайлова Наталья Александровна, ведущий инженер, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Суворов Павел Владимирович, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru
Демидов Александр Александрович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Ekaterina I. Kosarina, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Natalya A. Mikhaylova, Leading Engineer, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Pavel V. Suvorov, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru
Alexander A. Demidov, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 21.02.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 02.03.2023.

The article was submitted 21.02.2023; approved and accepted for publication after reviewing 02.03.2023.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов



НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР



- Реализует полный инновационный цикл – от фундаментальных и прикладных исследований до создания высокотехнологичных наукоемких производств по выпуску материалов нового поколения, полуфабрикатов и уникального технологического оборудования.
- Разрабатывает и поставляет широкую номенклатуру металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов и средств защиты от коррозионных поражений и биоповреждений с возможностью осуществления поставки продукции под контролем ВП МО РФ.

На основании одобренного Президентом Российской Федерации В.В. Путиным принципа создания отрасли малотоннажных производств в материаловедческих НИИ и ГНЦ в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ создано:

25 высокотехнологичных
наукоемких производств по выпуску
253 наименований материалов
и полуфабрикатов

ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

- Включает 19 комплексов уникальной стендовой и испытательной базы.
- Проводит более 1000 видов исследований и испытаний на 1100 единицах исследовательского и испытательного оборудования.
- Аккредитован в качестве технически компетентного центра Росавиацией, Росаккредитацией, Российским морским регистром судоходства, Филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, признан компанией Snecma группы SAFRAN.
- Включен в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC.



национальная
система
аккредитации
инфраструктура
доверия



SAFRAN
Snecma



Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство
полуфабрикатов и изделий из ПКМ.

Геленджикский центр климатических
испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова –
НИЦ «Курчатовский институт»



Единственный в России соответствующий международным
стандартам центр климатических испытаний материалов,
средств защиты от коррозии, старения и биоповреждений
при одновременном воздействии нагрузок и коррозионной среды.

Воскресенский экспериментально-технологический
центр по специальным материалам ВИАМ –
НИЦ «Курчатовский институт»



Разработка технологий и производство бериллийсодержащих
сплавов, полимерных связующих, препрегов, материалов
для безэховых камер.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



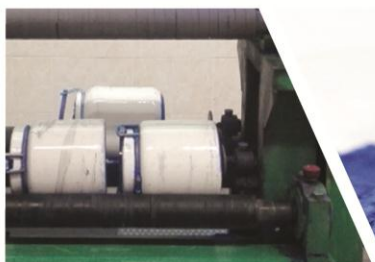
МОДИФИКАТОР АЛЮМИНАТ КОБАЛЬТА МАРОК АК-1, АК-2, АК-3 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРОВАННОЙ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МАКРОСТРУКТУРЫ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

**СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНОГО КОБАЛЬТА
В МОДИФИКАТОРЕ – МЕНЕЕ 2%,
ЧТО ПОЗВОЛЯЕТ ИСКЛЮЧИТЬ
ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С РАСПЛАВЛЕННЫМ МЕТАЛЛОМ
И ПОЛУЧИТЬ ОТЛИВКУ БЕЗ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ.**

При производстве алюмината кобальта марок АК-1, АК-2, АК-3 используются исходные материалы с низким содержанием щелочных металлов, что приводит к увеличению живучести суспензии при изготовлении керамических оболочковых форм.

Производственные мощности

3 000 кг алюмината кобальта
в год



Лопатка, полученная
без модификатора
(А)
и с модификатором
(Б)

Показатели	Значения показателей алюмината кобальта марки		
	АК-1	АК-2	АК-3
Массовая доля свободного кобальта, % (не более)	2	2	2
Удельная поверхность, см ² /г	4500–6500	8000–10000	10000–12000

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНАТА КОБАЛЬТА ОБЕСПЕЧИВАЕТ:

- повышение плотности;
- снижение ликвационной неоднородности;
- измельчение макрозерна и фрагментов микроструктуры металла отливок.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



АЛЮМИНИЕВЫЕ ДЕФОРМИРУЕМЫЕ СПЛАВЫ

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ
ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ
И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ НИХ, СЛОИСТЫХ
АЛЮМОСТЕКЛОПЛАСТИКОВ (СИАЛ)**

Сопровождение промышленного производства, решение научных и технических задач в области материаловедения алюминиевых сплавов.

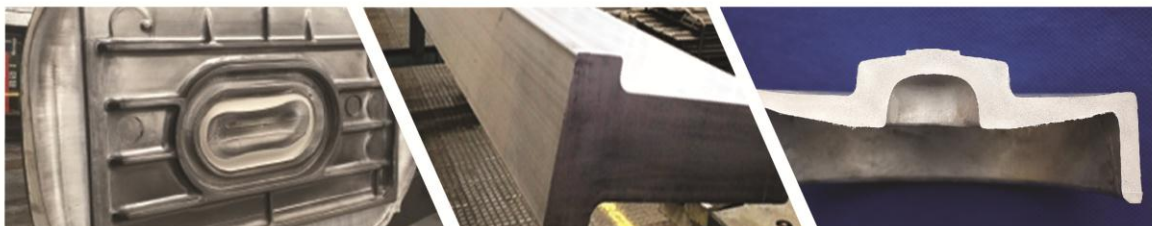
Термическая обработка полуфабрикатов
и деталей из алюминиевых сплавов

до **30 000 кг** заготовок деталей
в год

Металлографический анализ структуры
алюминиевых сплавов

300 шт. образцов
в год

Полуфабрикаты из новых алюминиевых деформируемых сплавов



Гибридные материалы на основе листов алюминия



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- разработку и технологическое сопровождение производства алюминиевых деформируемых сплавов и слоистых алюмо-стеклопластиков (СИАЛ);
- проведение работ по выявлению причин разрушения изделий и производственного брака полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых сплавов;
- проведение термической обработки алюминиевых сплавов.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru



ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ВЫСОКОМ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ УРОВНЕ



Производственные
мощности:

60 000 м² углеродных тканей
в год

9 пропиточных линий

350 000 м² препрегов
в год

90 000 кг связующих
в год



В НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработаны углепластики, стеклопластики и органопластики с рабочей температурой от -60 до +350°C.



Разработанные материалы применяются в различных изделиях авиационного назначения.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- углеродные ткани – ВТкУ-2.200, ВТкУ-2.280, ВТкУ-2.200Т, ВТкУ-3;
- углепластики – ВКУ-39/ВТкУ-2.200, ВКУ-39/ВТкУ-2.280, ВКУ-29/ВТкУ-3, ВКУ-28/SYT55(S), ВКУ-25/SYT49S, ВКУ-30K.UMT49, ВКУ-30K.SYT49(S), ВКУ-57, ВКУ-45Ж/UMT-12K.ОЖН, ВКУ-45/UMT-3K.PTH, ВСП-3M/SYT55(S)-12K, ВСП-3M/ВТкУ-2.280, КМУ-11-M-2.200, ВКУ-38ТР, ВКУ-38ЖН;
- стеклопластики – ВПС-48/7781, ВПС-48/120, серия КМКС-2м. и КМКС-4, ВПС-53/120, ВПС-53/Т-25, ВСП-3М/Т-25, ВПС-31, ВПС-47/7781, ВПС-59/290, ВПС-42ПТ-64, ВПС-39П, СТ-69Н;
- органопластики – Органит 11ТЛ, Органит 12Т(М), ВКО-20, ВКО-2ТБ, Оргалон АФ-1М;
- гибридные материалы – ВКГ-5, ВСП-3М/ВБМПН-10-400/SYT45-3К.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

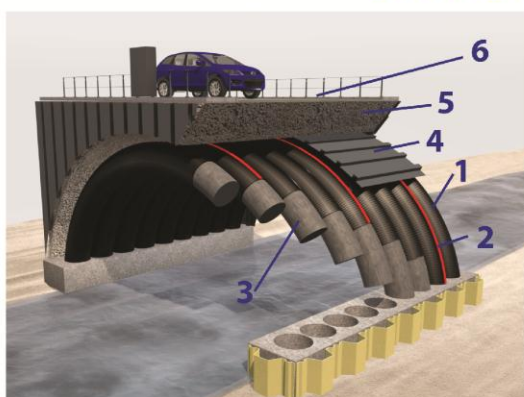
на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

**РАЗРАБОТАНЫ И РЕАЛИЗОВАНЫ
В КОНСТРУКЦИЯХ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ГРАЖДАНСКИХ ОТРАСЛЕЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**



БЫСТРОВОЗВОДИМЫЙ МОСТ



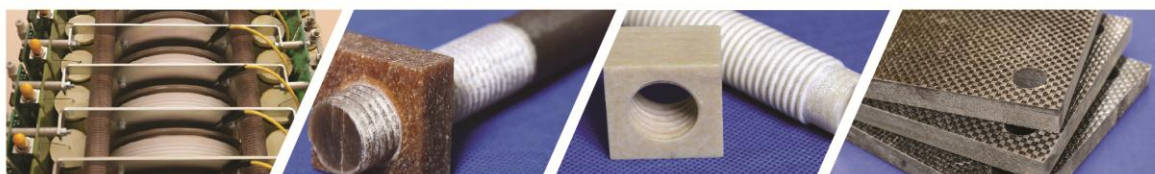
- 1 – арочные элементы (углепластик ВКУ-51);
- 2 – датчики контроля напряженно-деформированного состояния на базе информкомпозитов;
- 3 – бетон;
- 4 – профнастил (стеклопластик ВПС-58);
- 5 – песчано-гравийная смесь;
- 6 – дорожное покрытие.



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- углеродные ткани – ВТКУ-2.200, ВТКУ-2.280, ВТКУ-2.200Т, ВТКУ-3;
- строительство быстровозводимых мостов с применением арочных оболочек из углепластика и листов профилированного настила до 20 м в соответствии с проектной документацией на мост «под ключ»;
- систему мониторинга мостового сооружения «под ключ» (ТУ26.51-014-07545412–2017) для отслеживания нагружения в режиме «реального времени»;
- лицензию на изготовление связующего ВСВ-43, арочных элементов из ВКУ-51, профнастила из ВПС-58;
- системы мониторинга.

ПКМ ДЛЯ СИЛОВЫХ СБОРОК



ПРЕИМУЩЕСТВА ИЗДЕЛИЙ:

- класс горючести – трудногорючие;
- водопоглощение 0,1%;
- высокая стойкость к агрессивным средам и коррозии.

МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- эпоксидное связующее ВСЭ-39 (пултрузия/инфузия);
- стеклопластик ВПС-61;
- опорные плиты;
- углепластик ВКУ-49;
- электроизолирующие стяжки.

МАССА ИЗДЕЛИЯ
СНИЖЕНА НА

35%
(С 80 ДО 50 КГ)



ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ И ПОЛИМЕРНЫЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ, РЕЗИН И ПОЛИМЕРНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ И ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ. ВЕДЕТСЯ РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУР ДАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Производственные мощности

5 000 кг
20 000 кг

полисульфидных герметиков в год
силоксановых герметиков в год

10 000 кг

полимерных теплозащитных и огнезащитных материалов в год



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

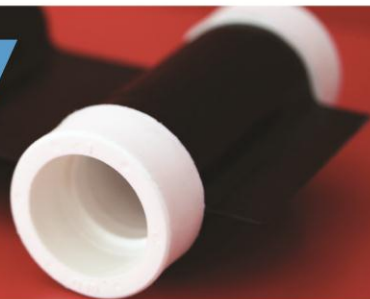
- тиоколовые герметики: ВЭР-1, ВИТЭФ-1Б, ВИТЭФ-2НТ, ВТК-1-29, ВГМ-Л;
- силоксановые герметики: ВИКСИНТ КТМ, Пеногерметик ВПГ-300М, ВИКСИНТ У-20-92, ВИКСИНТ У-20-99, ВГМ-Л-3;
- полимерные теплозащитные и огнезащитные материалы: 1-ВШ, ВШ-4, ВЗО-9, ВЗО-9Х, ВОЗП-4, ВШ-РС-1, ТЗР-5М, ВТИ-3, ВШ-27Ф;
- теплоаккумулирующие материалы: В-ТАМ-50, ВТА-55, В-ТАМ-80, В-ТАМ-130;
- резина: ВР-38М, ВР-42;
- профилактические составы: ВИПС-1.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

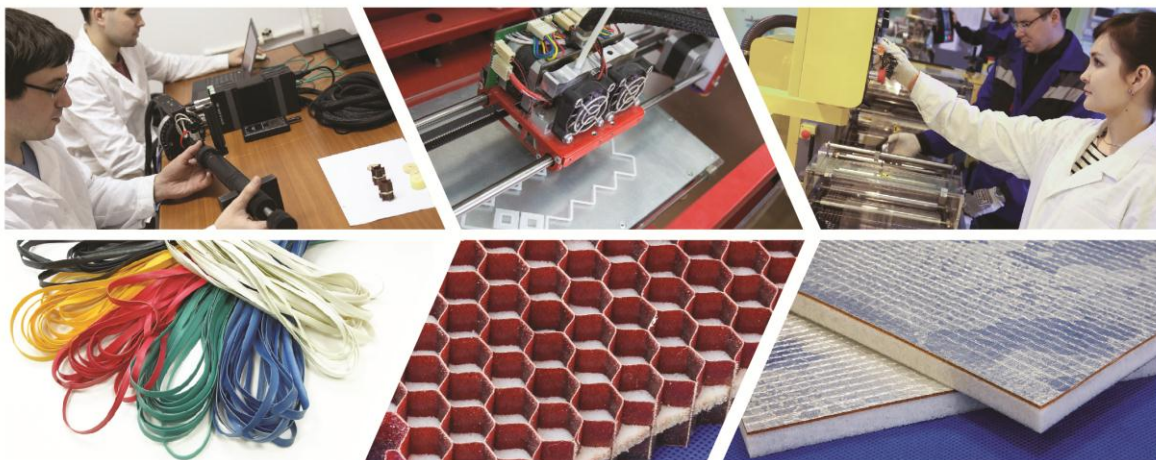
E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru

ВЫПУСКАЕТСЯ ШИРОКАЯ НОМЕНКЛАТУРА
СОВРЕМЕННЫХ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Производственные
мощности

до 5 000 кг	литьевых термопластов в год	5 000 м ²	тканепленочных материалов в год
500 кг	вибропоглощающих материалов в год	750 м ²	акустических материалов в год
200 кг	термопластичных композиций для 3D-печати в год	2 250 м ²	ССП покрытия в год
до 5 000 кг	полировочных и шлифовальных паст в год		



МЫ ПРЕДЛАГАЕМ:

- литьевые термопласты и термозластопласты марок: ПК-М-2, ВТП 1-Л, ВТП-5, ВТП-7, ПА 12-Л, ВТЭП 1-Л, ВТЭП 3-Л, ВТП-12;
- термопластичные ПКМ марок: КТМС-1П, ВПС 38-Т, ВКУ-65, ВКУ-71;
- термопластичные композиции для 3D печати: ВТП-9, филамент на основе ПА-12Л, филамент на основе ПЭЭК;
- полировочная паста ВИАМ-3;
- шлифовальная паста М-20;
- вибропоглощающие материалы: ВТП-1В, ВТП-2В, ВТП-3В;
- звукопоглощающие материал-конструкция марки ВЗМК-1 и композиционная декоративная панель марки ВТИ-26;
- тканепленочные материалы марок: ВРТ-9, ВРТ-10, ВРТ-11, ВРТ-12, Полиплекс;
- пенопласты: ВПП-1, ВПП-5, ВПП-5/1.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И КВАЛИФИКАЦИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУФАБРИКАТОВ И ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ



Испытательный центр
НИИ «Курчатовский
институт» – ВИАИ
включает в себя:

>700 единиц испытательного
оборудования

>1000 видов исследований
и испытаний

>400 единиц исследовательского
оборудования



Испытательный центр аккредитован Федеральным агентством воздушного транспорта (Росавиация) в качестве технически компетентного испытательного центра



Испытательный центр аккредитован в национальной системе аккредитации (Росаккредитация)

Испытательный центр имеет аттестат аккредитации группы компаний Safran, подтверждающий соответствие процедурам GRP.0087 «Перечень требований к поставщикам Safran, участвующим в производстве продукции группы» и GRM-0123 «Руководство для поставщиков»



Техническая компетенция Испытательного центра признана Российским морским регистром судоходства

Испытательный центр аттестован филиалом ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России в качестве испытательного подразделения, соответствующего требованиям к технической компетентности и независимости, предъявляемым в руководящем документе РД В 319.02.70-08 «Аппаратура, приборы, устройства военного назначения. Требования к испытательным подразделениям и порядок их аттестации» (включая ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»)



Московский и Геленджикский центры климатических испытаний НИИ «Курчатовский институт» – ВИАИ включены в международную сеть станций климатических испытаний Atlas Material Testing Technology LLC

ИЦ ПРЕДЛАГАЕТ:

- физико-механические испытания;
- спектральные, химико-аналитические исследования;
- разработку и поставку стандартных образцов материалов;
- исследования теплофизических свойств;
- исследования методами неразрушающего контроля;
- исследования на климатическую, микробиологическую стойкость и пожаробезопасность;
- металлофизические исследования.

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09

на правах рекламы

E-mail: admin@viam.ru
www.viam.ru; isp.viam.ru

ТРЕБОВАНИЯ К РУКОПИСИ СТАТЬИ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ИЗДАНИЮ

1. Рукопись предоставляется в Редакционно-издательский отдел НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ на бумажном и электронном носителях (программное обеспечение не ниже Windows'2003).

2. На рукопись должно быть оформлено Экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

3. Рукопись должна быть подписана всеми авторами статьи.

4. К каждой рукописи на отдельной странице на русском и английском языках предоставляется реферат (объемом 500–600 знаков, включая пробелы), в котором кратко излагается основное содержание работы, и ключевые слова.

5. Фамилии авторов и название статьи должны иметь перевод на английский язык.

6. К рукописи должен быть приложен список авторов с указанием фамилии, имени, отчества (полностью), должности, номера телефона и адреса электронной почты.

7. Рекомендуются следующая структура рукописи:

- заголовок статьи;
- сведения об авторах;
- реферат;
- ключевые слова;
- введение;
- материалы и методы;
- результаты;
- обсуждение и заключения;
- благодарности (при необходимости);
- список литературы.

8. Рекомендуемый объем рукописи от – 15 000 до 30 000 знаков, включая пробелы.

9. Основные технические параметры рукописи:

- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта – 12;
- интервал – 1,5;
- поля: верхнее – 2; нижнее – 2,5; левое – 2,5; правое – 2,5;
- автоматическая расстановка переносов;
- набор формул в Microsoft Equation 3.0;
- штриховые рисунки должны быть выполнены в программе Microsoft Power Point или Microsoft Excel. На каждый рисунок должна быть ссылка в тексте;
- микроструктуры, фотографии приборов, оборудования должны быть представлены в электронном виде в программе Photoshop JPEG;
- размер иллюстраций не должен превышать формат А4;
- таблицы должны быть выполнены в программе Microsoft Word, пронумерованы и иметь тематические заголовки. На каждую таблицу должна быть ссылка в тексте;
- единицы измерения физических величин должны быть приведены в системе СИ.

10. Форма подачи рукописи:

- текст на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом;
- пронумерованные рисунки на бумажном носителе и в электронном виде отдельными файлами;
- пронумерованные подписи к рисункам на бумажном носителе и в электронном виде отдельным файлом.

11. Список литературы, завершающий рукопись, должен быть тщательно выверен и унифицирован в соответствии с ГОСТ 7.0.5–2008.

Список литературы должен включать не менее 15 источников.

Последовательность ссылок в тексте должна строго соответствовать последовательности приведенного списка литературы.

Ссылки на неопубликованные работы (отчеты научно-исследовательских учреждений и заводов, стандарты предприятия и т. п.) не допускаются.

Допускается не более одной ссылки на работы, принятые к печати, с указанием номера издания, в котором планируется публикация.

Соблюдение данных правил облегчает работу научного редактора, рецензента и редактора, ускоряет подготовку статьи к печати.

По рекомендации научного редактора или рецензента статья может быть направлена авторам на доработку. После доработки авторы должны представить в редакцию первоначальный и доработанный варианты статьи с ответами на все вопросы и замечания научного редактора или рецензента.

Статья, находящаяся на доработке у авторов более одного месяца, рассматривается и принимается к публикации как вновь поступившая.

ТРУДЫ ВИАМ

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Россия, 105005, г. Москва, ул. Радио, д. 17
Телефон: +7 (499) 261-86-77, факс: +7 (499) 267-86-09
E-mail: admin@viam.ru
www.ВИАМ.РФ; www.viam.ru