
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**VI Всероссийская
научно-техническая конференция
«Роль фундаментальных исследований при
реализации Стратегических направлений
развития материалов и технологий их переработки
на период до 2030 года»**

Материалы конференции

30 июня 2020 г.

Электронное издание

Москва

2020

УДК 621.7:669:667:666

ББК 30.3

Р68

Редакционная коллегия:

В.А. Дуюнова, к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы»; М.С. Оглодков, к.т.н., заместитель начальника НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы»; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**Роль фундаментальных исследований при реализации
Ф94 Стратегических направлений развития материалов и технологий
их переработки на период до 2030 года : материалы VI
Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 30 июня
2020 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП
«ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2020. – 201 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-58-6. –
1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3
ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM;
10 Мб. – Загл. с экрана.**

Основные тематические направления конференции:

- аддитивные технологии;
- полимерные и металлические композиционные материалы (в том числе интеллектуальные);
- легкие сплавы на основе алюминия, титана, магния (в том числе алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности);
- жаропрочные интерметаллидные материалы на основе титана и никеля;
- технологии сварки и пайки конструкционных материалов;
- методы неразрушающего контроля;
- испытания в области оценки свойств материалов и элементов конструкций;
- комплексные системы защиты материалов от коррозии, старения и биоповреждений.

УДК 621.7:669:667:666

ББК 30.3

ISBN 978-5-905217-58-6

© ФГУП «ВИАМ», 2020

Организационный комитет

(ФГУП «ВИАМ»)

Председатель:

В.В. Антипов – к.т.н., заместитель Генерального директора по металлическим материалам

Заместители председателя:

В.А. Дуюнова – к.т.н., начальник НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы»

Члены организационного комитета:

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каньгин – начальник управления;

Д.Н. Куколев - начальник управления;

М.С. Оглодков – к.т.н., заместитель начальника НИО «Титановые, магниевые, бериллиевые и алюминиевые сплавы»;

Л.В. Прохорова – начальник отдела;

Н.В. Войтенко – специалист по выставочной деятельности;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Д.С. Трушин – ведущий инженер;

Е.А. Цилин – ведущий специалист;

СОДЕРЖАНИЕ

Основные подходы для создания формостабильных и нагруженных интегральных конструкций для ракетно-космической и авиационной техники	6
Комиссар О.Н.	
Анизотропия свойств полимерной матрицы в композиционных материалах.....	14
Вешкин Е.А.; Постнов В.И.; Семенычев В.В.; Баранников А.А.	
Особенности старения авиационных углепластиков в условиях различных климатических зон.....	36
Старцев В.О.	
Исследование процессов старения полиэтилентерефталата	53
Нестеров А.С.; Валевин Е.О., к.т.н.; Сарваева Г.А.; Лаптев А.Б.	
Видовые особенности микробиологического заражения полимерных материалов в морской и пресной воде.....	61
Турова Т.П.; Назина Т.Н.; Соколова Д.Ш.; Лаптев А.Б.	
Разработка и исследование монокристаллических жаропрочных и интерметаллидных сплавов на никелевой основе	78
Петрушин Н.В.; Базылева О.А.; Аргинбаева Э.Г.; Елютин Е.С.; Луцкая С.А.	
IN-SITU синтез сплава системы Ni-Ti прямым лазерным выращиванием из элементных порошков.....	107
Игошин С.Д.; Масайло Д.В.; Орлов А.В.; Попович А.А.	
Высокохромистые жаростойкие сплавы для селективного лазерного сплавления ЭП648-ПС и ВЖ159-ПС разработки ФГУП «ВИАМ».....	119
Шуртаков С.В.; Евгенов А.Г.; Мазалов И.С.; Филонова Е.В.; Зайцев Д.В.; Суркова С.А.	
Исследование процессов формирования смеси порошков меди и карбида кремния и ее твердофазного спекания	142
Панькин Н.А.; Башкайкина А.Н.; Сигачев А.Ф.; Мишкин В.П.; Чистяков Н.И.	

**Жаростойкие стеклокерамические и реакционноотверждаемые
покрытия для защиты деталей ГТД из жаропрочных никелевых сплавов
..... 155**

Денисова В.С.; Гаврилов С.В.; Власова О.В.; Малинина Г.А.;
Закаланный А.В.

**Двуматричные материалы с регулируемыми функциональными
свойствами, полученные методом послойного синтеза (FDM-печать).. 169**

Сорокин А.Е.; Пыхтин А.А.; Ларионов С.А.; Краев И.Д.

УДК 629.7.02:621.002.3

Основные подходы для создания формостабильных и нагруженных интегральных конструкций для ракетно-космической и авиационной техники

Комиссар О.Н., к.т.н.

Oleg.Komissar@technologiya.ru

АО "Обнинское научно-производственное предприятие "Технология" им. А.Г. Ромашина", Государственный научный центр Российской Федерации

Аннотация:

Рассматривается два класса конструкций аэрокосмической техники, к проектированию которых предъявляются диаметрально противоположные требования – несущая способность при высоких внешних нагрузках и неизменность размеров при отсутствии нагрузок. Представлен обобщенный анализ основных подходов, которые учитывались при создании корпусных конструкций из полимерных композиционных материалов на основе углеродных волокон космических аппаратов "Спектр-Р", "Кондор", переходного отсека третьей ступени ракеты-носителя "Протон-М", панелей и лонжеронов крыла, хвостового оперения боевого самолета Су-33, спортивно-пилотажных самолетов Су-26, Су-29 и Су-31, самолета для авиахимработ Т-500, пассажирского самолета МС-21.

Ключевые слова:

размеростабильность, формостабильность, интегральная конструкция, интегральное соединение, несущая способность

Введение

За неполные 60 лет с момента своего появления современные полимерные композиционные материалы, как новый класс конструкционных материалов, убедительно доказали свои конкурентные преимущества по сравнению с традиционными материалами по показателям удельной прочности и жесткости, размерной стабильности, усталостной долговечности и коррозионной стойкости.

Появился опыт разработки и производства композитных конструкций для авиационной и ракетно-космической техники. В России накоплен большой объем статистических данных по успешной эксплуатации высоконагруженных агрегатов из ПКМ, разработанных в 20-м веке.

Для повышения технологичности и снижения себестоимости появилось принципиально новое оборудование для автоматизированного производства и безавтоклавного формования композитных изделий [1].

Дальнейшее повышение эффективности композитных изделий требует разработки новых подходов в проектировании, учитывающих особенности анизотропных материалов и технологий их переработки. Рассмотрим это на примере двух классов конструкций авиационной и ракетно-космической техники, к проектированию которых предъявляются диаметрально противоположные требования, а именно – несущая способность при высоких внешних нагрузках и неизменность размеров при отсутствии нагрузок.

Формостабильные конструкции

Первый класс – формостабильные конструкции. К ним предъявляются требования стабильности линейных размеров и форм [2]. При этом внутренние напряжения от внешнего силового воздействия не превышают 10% от предела прочности материала. Проектирование таких конструкций ведется по значениям минимальных деформаций при изменении температуры, влажности и радиации. Ввиду крайне малых значений перемещений решение задачи размерной стабильности приводит к

неприемлемым результатам, т.е. не реализуемым в процессе изготовления (рис. 1).

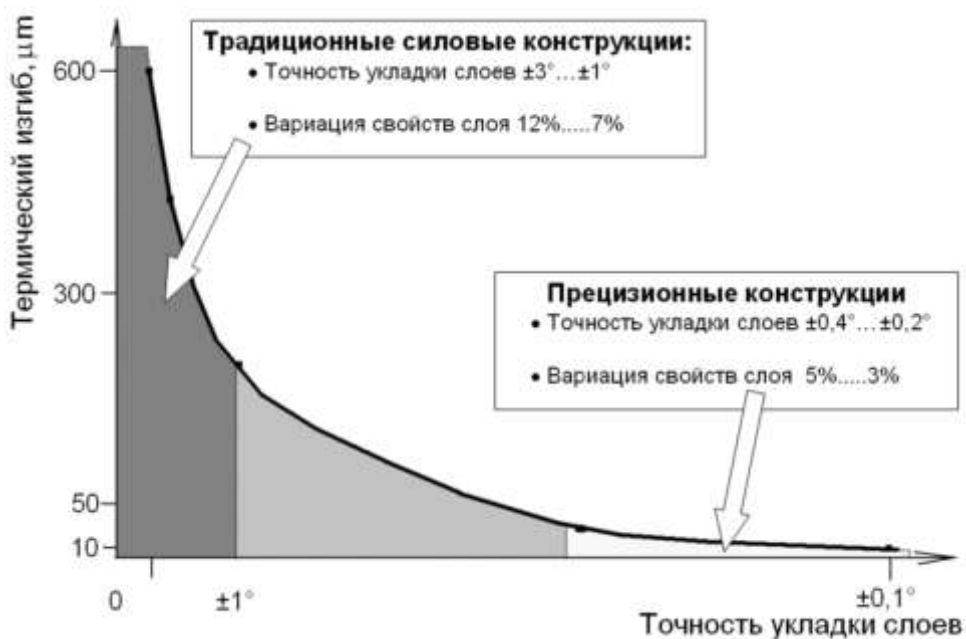


Рисунок 1 - Параметры трубчатых формостабильных конструкций из полимерных композиционных материалов каркаса космического аппарата

Поэтому целесообразно применять метод анализа чувствительности проектных параметров к отклонениям свойств слоя композиционного материала, которые всегда фактически присутствуют в силу особенностей технологий изготовления материалов и готовых изделий. Процедура проектирования формостабильных конструкций включает в себя три последовательных этапа.

Этап 1 заключается в определении оптимального угла спиральных слоев на основании исследования чувствительности. Для этого проводятся расчеты осевых температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и влажностного коэффициента линейного расширения (ВКЛР) при изменениях продольного E_1 и поперечного модулей упругости E_2 , модуля сдвига G_{12} , коэффициента Пуассона μ_{12} , продольного и поперечного ТКЛР материала спирального слоя.

С точки зрения чувствительности продольного ТКЛР к отклонению базовых характеристик монослоя последние делятся на две ярко выраженные группы. К первой группе относятся продольный модуль упругости, коэффициент Пуассона и продольный ТКЛР однонаправленного слоя. Для этих величин чувствительность продольного ТКЛР конструкции к отклонению базовых характеристик монослоя практически одинакова и достаточно слабая при любых величинах угла ориентации.

Другую группу характеристик составляют поперечный модуль упругости монослоя, модуль сдвига и поперечный ТКЛР. Для этих величин характерно весьма сильное влияние угла ориентации на чувствительность, причем для каждой из этих характеристик монослоя существует “критическое” значение угла, при котором изменение данной характеристики практически не оказывает влияния на продольный ТКЛР перекрестно армированного материала (рис. 2).

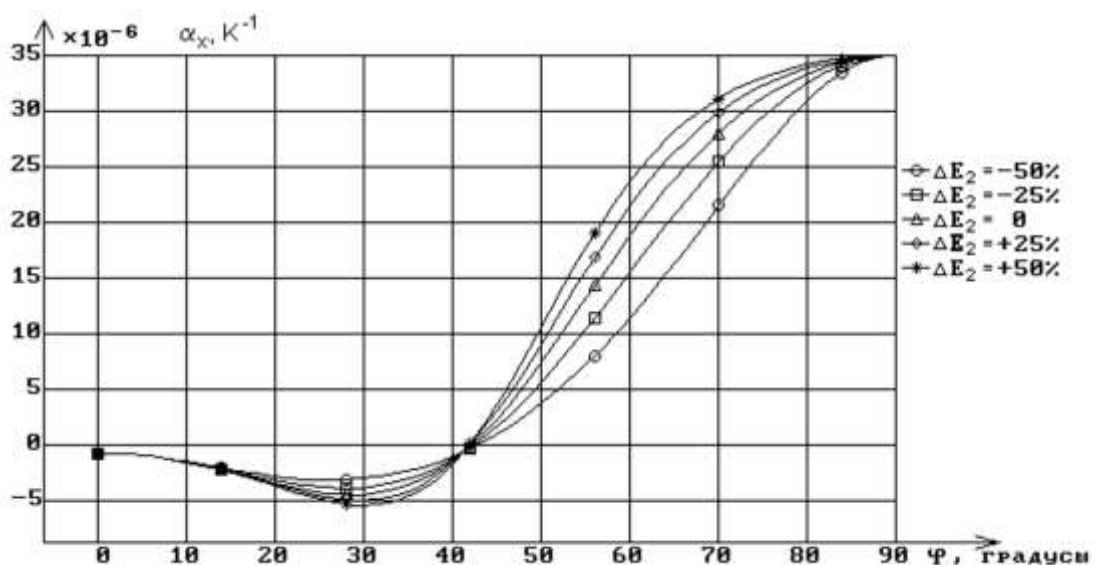


Рисунок 2 - Анализ чувствительности осевого ТКЛР трубы ($0^\circ/\pm\varphi^\circ$) в диапазоне T (-50°C, +50°C) к отклонениям поперечного модуля упругости E_2 монослоя углепластика

Этап 2 предусматривает выбор оптимального соотношения толщин продольных и спиральных слоев: расчет характеристик многослойной трубы при нормальных условиях, а именно, продольный и поперечный модули

упругости E_x и E_y , модуль сдвига в плоскости армирования G_{xy} , коэффициент Пуассона μ_{xy} , продольный α_x и поперечный ТКЛР α_y и продольный ВКЛР δ_x .

Этап 3 заключается в анализе деформирования трубы номинальной структуры при статической нагрузке на предмет отсутствие первичного разрушения композиционного материала и появления остаточных деформаций.

Данные подходы успешно были применены при создании корпусов космических аппаратов "Спектр-Р" и "Кондор". На натуральных изделиях и образцах-свидетелях к ним экспериментально показано, что абсолютные величины характеристик формостабильности и закон деформирования меняются при многократном изменении температуры.

Высоконагруженные интегральные конструкции

Второй класс – силовые высоконагруженные конструкции в виде панелей, подкрепленных стрингерами. К ним предъявляются требования сохранять несущую способность при приложении внешних нагрузок. При использовании в качестве основного конструкционного материала полимерных композиционных материалов появляется возможность изготавливать конструкцию без применения механического крепежа. Формование всех элементов таких конструкций происходит одновременно за один технологический цикл. Из-за этой особенности такие конструкции получили название "интегральные". Первая попытка в мире изготовить цельноформованную интегральную композитную конструкцию началась в 1963 г. Генеральный авиаконструктор О.К. Антонов открыл работу по внедрению стеклопластиков в модификацию сельскохозяйственного самолета АН-2М. На стапелях Киевского механического завода В 1968 г. под непосредственным руководством О.К. Антонова были собраны первые самолеты АН-2М со стеклопластиковым фюзеляжем, отформованном в лаборатории Харьковского авиационного института (ХАИ). И уже через год

были успешно завершены статические испытания первого в мире планера самолета из стеклопластика (рис. 3).

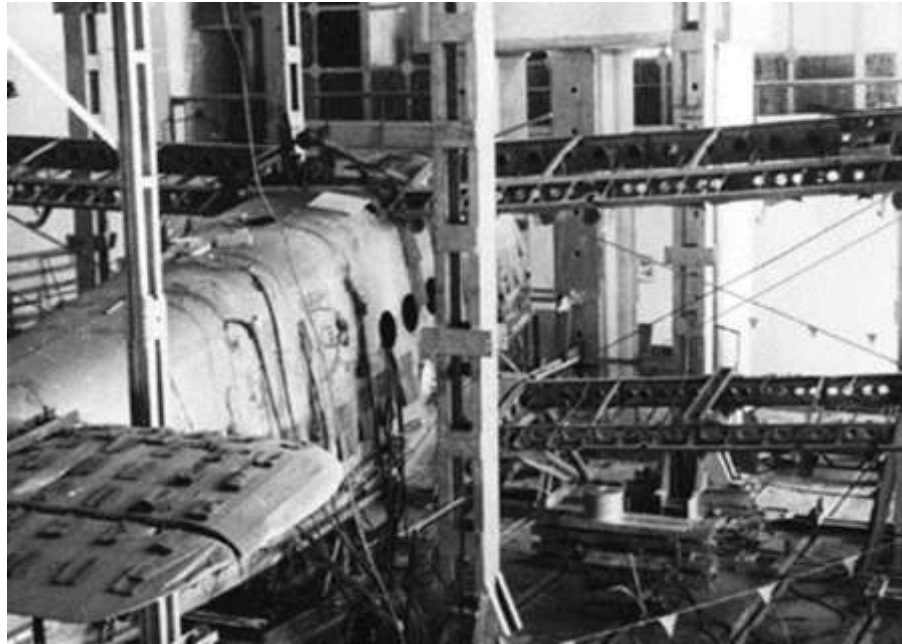


Рисунок 3 - Статические испытания первого в мире самолета (АН-2М) с цельноформованным фюзеляжем из полимерного композиционного материала (ХАИ, 1969 г.)

В дальнейшем этот опыт стал базой для создания интегральных композитных высоконагруженных конструкций для второй модификации планера космического корабля "Буран" (1989 г.), стрингерных панелей крыла боевых самолетов Су-33 (1992 г.) и Су-47 (1997 г.), лонжеронов спортивно-пилотажных самолетов Су-26, Су-29, Су-31 (1984 – 1992 г.г.), переходного отсека третьей ступени ракеты-носителя "Протон-М" (2004 г.), хвостового оперения пассажирского самолета МС-21 (2017 г.). Обобщение накопленного на протяжении десятилетий опыта создания и эксплуатации интегральных конструкций позволяет сформулировать наиболее существенные их преимущества по сравнению с традиционными композитными конструкциями [3].

При проектировании с учетом конструктивно-технологических особенностей удастся достичь снижения массы конструкции до 30% за счет

исключения металлических крепежных элементов и стыков. Исключение технологических операций подгонки, сверления и установки крепежа в готовом изделии позволяет снизить трудоемкость изготовления на 8 – 12 %. Для кессонов достигается повышенная герметичность за счет отсутствия крепежных отверстий и болтовых стыков. В результате, сохранение целостности структуры композиционного материала и уменьшение внутренних монтажных напряжений обеспечивает повышение усталостной долговечности.

Для подкрепленных панелей интегрального типа из полимерных композиционных материалов ограничивающим параметром является прочность на отрыв интегрального соединения - зоны соединения стрингера с обшивкой [4]. Расслоение этого интегрального соединения может происходить задолго до появления критических напряжений в элементах конструкции и приводить к существенно преждевременному исчерпанию несущей способности (рис. 4).

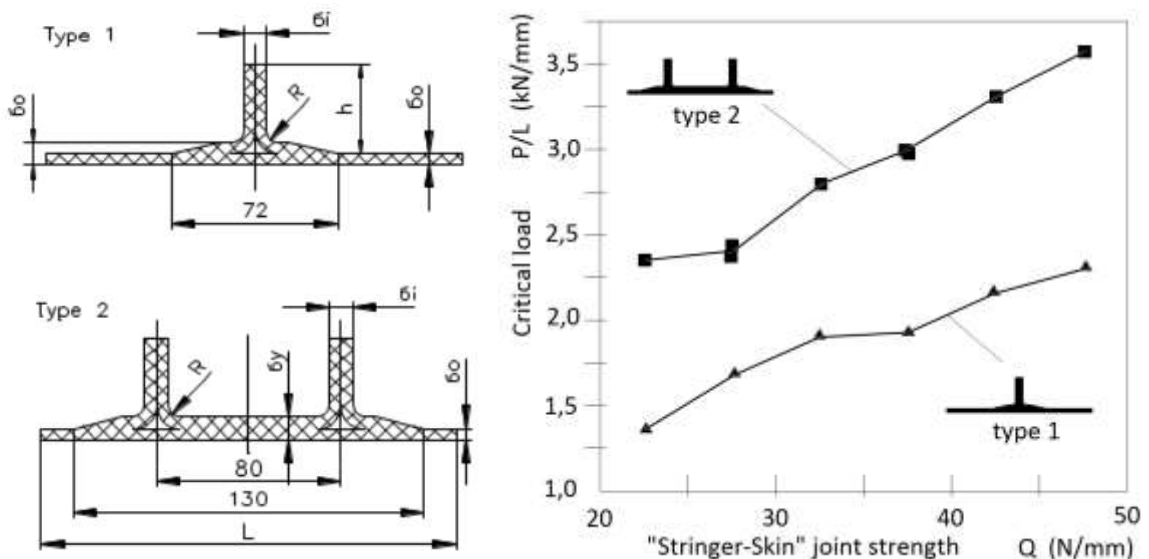


Рисунок. 4 - Зависимость несущей способности подкрепленных углепластиковых панелей с "Г"-образным (Type 1) и "U"-образным (Type 2) стрингерами от трансверсальной прочности интегрального соединения "стрингер-обшивка".

Применение специальных конструктивно-технологических решений, повышающих прочность зоны интегральных соединений на отрыв, позволяет повысить несущую способность стрингерной углепластиковой панели, например, при сжатии, на 40-60 %.

Заключение

Таким образом, в данной работе на примере двух классов углепластиковых конструкций продемонстрирован существенный эффект от учета особенностей свойств полимерного композиционного материала и технологии его переработки в готовые изделия уже на первых стадиях проектирования, включая разработку принципиально новых конструктивно-технологических решений.

Литература

1. Комиссар О.Н. Композиционные материалы и технологии для аэрокосмической промышленности / О.Н. Комиссар / Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 4. С. 3.
2. A.G. Romashin, O.N. Komissar, P.A. Zinoviev, A.A. Smerdov. Dimensionally Stable Carbon Fibre Reinforced Plastic Tubes // Progress through innovation and cost effectiveness. Proceedings of the 19th International SAMPE Europe Conference of the Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Paris, La Defense, France, April 22-24 1998. - P. 529-539.
3. Комиссар О.Н. Компетенции государственных научных центров России в создании композитных крыльев самолетов // Тезисы докладов научно-технической конференции, 17 августа 2018 г., Ульяновск, ФГУП "ВИАМ". – Ульяновск; ВИАМ, 2018.
4. Л.А. Климакова, О.Н. Комиссар. Методология создания интегральных конструкций из композиционных материалов для перспективной авиационно-космической техники // Авиационная промышленность. - № 4, 2000. – С.19 - 22.

УДК 621.7-4

Анизотропия свойств полимерной матрицы в композиционных материалах

Вешкин Е.А., к.т.н.; Постнов В.И., д.т.н.;

Семенычев В.В., к.т.н.; Баранников А.А.

untcviam@viam.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

При помощи лабораторного склерометра и микротвердомера проводились исследования по выявлению закономерностей изменения склерометрических характеристик и микротвердости в зависимости от температурно-временных режимов отверждения связующих различной природы (эпоксидные, фенолформальдегидные, полиэфирные и т.д.) и пластиков на их основе.

Ключевые слова:

связующие, стеклопластики, углепластики, режимы отверждения, микротвердость, склерометрия, микроскопические исследования

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), получившие широкое распространение в конце 60-х гг. прошлого столетия, в настоящее время стали материалами нового поколения и благодаря использованию новых связующих и наполнителей способны обеспечивать все возрастающие требования как к упруго-прочностным характеристикам, необходимым для обеспечения работоспособности конструкций, так и к технологичности [1, 2].

Свойства современных композиционных материалов зависят от многих факторов, но определяются примененными связующими, наполнителями и теми технологическими процессами, которые были применены или разработаны для изготовления детали [3-5]. Процесс разработки новых или модернизация известных материалов всегда сопровождается исследованиями его свойств, ибо только всесторонние исследования материала могут дать ему объективную характеристику [6-8]. Вместе с хорошо известными методами исследования тех или иных свойств материалов все чаще находят применение и нетрадиционные, а так же стандартные, но используемые для других целей, методы. Все это позволяет значительно расширить круг измеряемых характеристик изучаемых полимерных материалов и ПКМ на их основе.

Микротвердость какой либо структурной составляющей является дифференциальной характеристикой материала, которая характеризует свойства исследуемого образца в определенной микроне изучаемых составных частей (полимерная матрица) ПКМ на основе различных армирующих наполнителей. Так как процесс полимеризации связующих в объеме ПКМ происходит не одновременно, то наблюдается проявлении анизотропии свойств полимерной матрицы в трансверсальном направлении. Которая наглядно проявляется при исследовании зависимости параметра микротвердости полимерного связующего отвержденного в свободном состоянии и отформованного в составе ПКМ с различными армирующими

наполнителями. Для исследований использованы образцы связующих, наиболее часто используемых в производстве ПКМ на их основе:

- эпоксидное связующее: ЭДТ-69Н, УП-2227, ВСТ-1210;
- фенолформальдегидные связующие: ФПР-520, РС-Н;
- полиэфирное связующее: РО 4761.

Микроскопические исследования структуры образцов проводили с помощью микроскопа «Олимпус» на поперечных шлифах, на фоне фотографии структуры шлифов давался масштаб для визуализации размеров структурных составляющих композита. Микротвердость отвержденного связующего определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3М, нагрузка на индентор микротвердомера составляла 10 г (0,1 Н). За базовую поверхность была выбрана лицевая поверхность образцов или деталей, т.е. контактирующая с оснасткой поверхность.

Методология измерения микротвердости пластиков заключалась в том, что исследуемый образец условно делился на пять зон. Если толщину образца (Н) разделить пополам, то получим координату сердцевинной зоны (Н/2), если толщину образца поделить на 4, то получим координаты двух полусредних зон (Н/4). Две подповерхностные зоны находятся на глубине 0,1 мм от лицевой и оборотной сторон образца [9].

Такая систематизация позволила провести измерения микротвердости пластика по высоте образцов и сравнить полученные результаты измерений в различных и одноименных зонах. На Рисунке 1 показано симметричное расположение зон по высоте (сечению) образца.

Подповерхностная
Полусредняя
Сердцевинная
Полусредняя
Подповерхностная

Рисунок 1 – Зоны поперечного сечения образца пластика

При формировании образцов из связующего ЭДТ-69Н были выбраны шесть режимов отверждения, длительность каждого из которых составила 2 часа, а температура процесса составляла 130 °С, 140 °С, 150 °С, 160 °С, и 170 °С, причем при температуре 130 °С формирование было проведено без вакуумирования и под вакуумом. Во всех остальных случаях изготовления образцов вакуумирование было обязательно. На рисунке 2 показаны результаты, проведенного эксперимента [10].

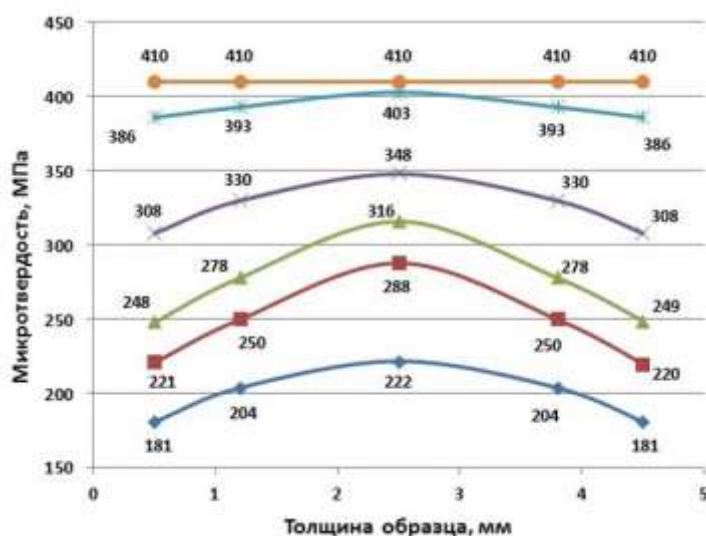


Рисунок 2 – Изменение микротвердости по толщине образцов из связующего ЭДТ-69Н, отвержденного при разных температурах: ◆ – 130 °С (без вакуумирования); ■ – 130 °С; ▲ – 140 °С; х – 150 °С; ж – 160 °С; ● – 170 °С

Обращает на себя внимание форма кривых изменения микротвердости по высоте отвержденных образцов ЭДТ-69Н, все кривые кроме верхней представляют собой симметричные параболы с ветками разной крутизны. То есть микротвердость в высотном сечении отвержденных образцов ЭДТ-69Н изменяется по параболической зависимости. При этом максимальные значения микротвердости приходятся на сердцевину сечения. Минимальные значения микротвердости получены на образцах, отформованных при 130 °С без вакуумирования. Образцы, отформованные при вакуумном давлении, показали более высокие значения микротвердости. Установлено, что с ростом температуры формирования образцов растут значения микротвердости ЭДТ-69Н в них. При этом ветви параболы становятся более пологими и при

температуре формования равной 170 °С парабола вырождается в прямую линию, следовательно, при данной температуре формования связующего ЭДТ-69Н микротвердость по толщине образца становится постоянной [9].

Анализируя полученные графические зависимости полученные на образцах связующего УП-2227 (рисунок 3), нетрудно заметить аналогию с кривыми, приведенными на рисунке 2. Заметные различия наблюдаются лишь в величинах значений микротвердости. Здесь также максимальные значения микротвердости (556 и 266 МПа) наблюдаются в сердцевинных зонах, минимальные – в подповерхностных (398 и 202 МПа), а промежуточные – в полусредних зонах (470 и 222 МПа). В графиках на рисунке 3, как и в графиках на рисунке 2, прослеживается закономерность, заключающаяся в том, что повышение температуры отверждения со 130 °С до 160 °С приводит к росту величины микротвердости.

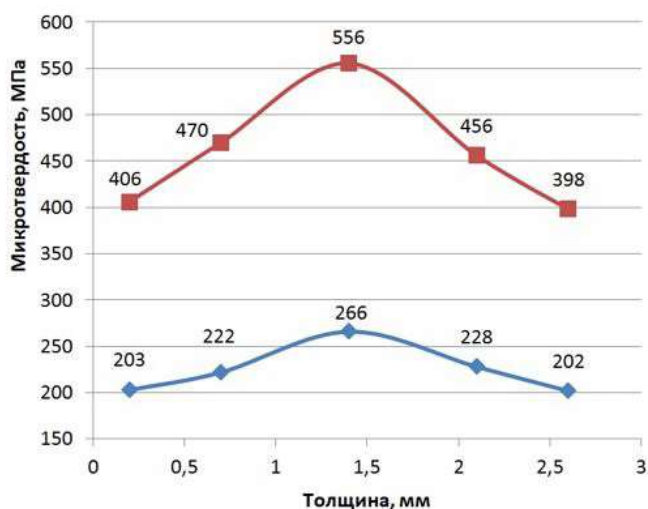


Рисунок 3 – Микротвердость образцов из связующего УП-2227Н, отвержденного по различным режимам:

■ – 160°C-120 мин; ◆ – 130°C-150 мин.

Несколько иная, но не противоречащая предыдущим рассуждениям картина, наблюдается на рисунке 4, где представлены результаты исследования изменений величин микротвердости по толщине образцов из отвержденного при различных температурно-временных режимах (220 °С – 120 мин. и 180 °С – 300 мин.) связующего ВСТ-1210. И для этого связующего

сохраняются все ранее сделанные выводы, что максимальные значения микротвердости (410 и 390 МПа) приходятся на сердцевину образцов, минимальные (230 и 190 МПа) – наподповерхностные зоны, а промежуточные (260 и 280 МПа) – на полусредние зоны.

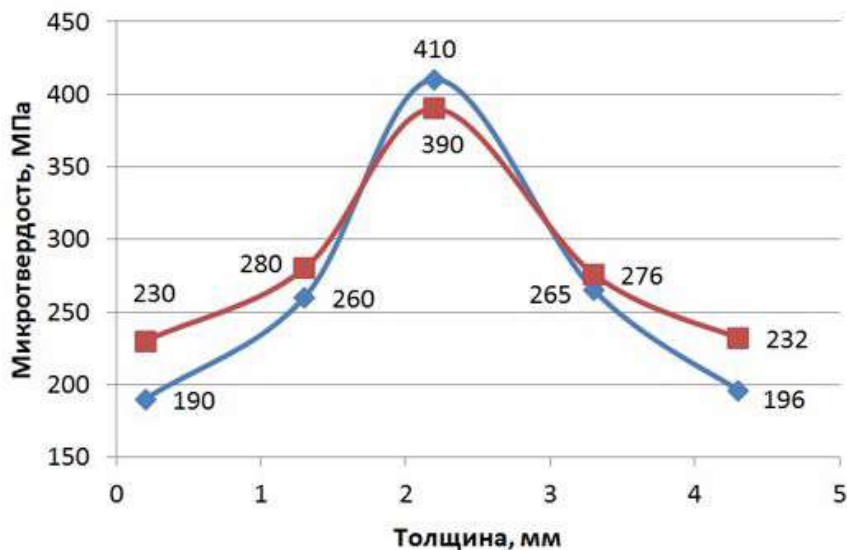


Рисунок 4 – Микротвердость образцов из связующего ВСТ-1210, отвержденного по различным режимам:

◆ – 220°C-120 мин; ■ – 180°C-300 мин

Однако сочетание этих кривых имеет и свои особенности: в районе полусредних зон образцов происходит инверсия графиков. В подповерхностных зонах и полусредних зонах, расположенных ближе к подповерхностным, значения микротвердости образцов с режимом отверждения 220°C в течение 120 мин ниже, чем у образцов, отвержденных по режиму 180°C в течение 300 мин. По мере приближения к сердцевинной зоне темпы роста значений микротвердости образцов, отвержденных при более высокой температуре, увеличиваются, и в сердцевинной зоне величина микротвердости этих образцов уже превосходит микротвердость образцов, отвержденных при меньших температурах.

Эффект инверсии графиков, характеризующих изменение микротвердости по толщине образцов отвержденного по различным режимам связующего ВСТ-1210, по всей видимости объясняется тем, что длительность

воздействия температуры, равной 180 °С, в 2,5 раза превышает время воздействия более высокой температуры (220°С). Но решающее влияние на увеличение темпов роста значений микротвердости в средних зонах образцов с режимом отверждения 220°С в течение 120 мин обусловлено большей скоростью протекания реакции при высокой температуре, что провоцирует увеличение градиента микротвердости по толщине образца от подповерхностных зон к сердцевине. Таким образом в условиях плохого теплообмена сердцевинных зон в отличие от поверхностных время воздействия температуры на отверждаемую смолу увеличивается и тем самым приводит к дальнейшему росту микротвердости пластика. Следовательно, в рассматриваемом примере величина микротвердости подповерхностных зон образцов определяется только заданными режимами, а в сердцевинных зонах еще и описанными эффектами.

На рисунке 5 показана графическая интерпретация закономерности изменения микротвердости по сечению образца из полиэфирной смолы РО-4761, отвержденной в цеховых условиях в течение 30 суток.

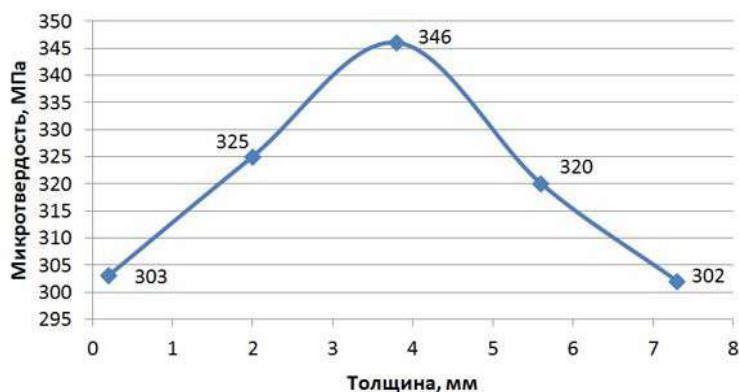


Рисунок 5 – Изменение микротвердости по толщине образцов из полиэфирной смолы, отвержденной при нормальной температуре в течение 30 суток

На первый взгляд форма приведенной на рисунке 5 кривой выглядит нелогично, так как отверждение смолы происходило при нормальной температуре и, казалось бы, все значения микротвердости должны быть одинаковыми. Но такой ход кривой объясняется тем, что при отверждении полиэфирной смолы происходит саморазогрев отверждаемой массы, и из-за

различных условий теплоотдачи в объеме смолы кривая изменения микротвердости приобретает классический вид параболы. Действительно, нагрев смолы в объеме происходит одинаково, но отдача тепла с лицевой стороны в атмосферу и с оборотной – в холодную оснастку происходит интенсивнее, чем в сердцевине отверждаемой смолы. Полусредние зоны, расположенные между сердцевиной и подповерхностными зонами, отдают тепло быстрее, чем сердцевина, но медленнее, чем подповерхностные области.

Уже отвержденные в естественных условиях образцы из полиэфирной смолы после проведенных измерений микротвердости были подвергнуты ультрафиолетовому облучению в течение 30 мин с целью их дальнейшего доотверждения, после чего снова были проведены измерения микротвердости во всех ранее перечисленных зонах. В результате было установлено, что микротвердость во всех зонах осталась на прежнем уровне, т.е. 30-суточная выдержка полиэфирной смолы приводит к ее полному отверждению [11].

Другой вариант отверждения образцов из полиэфирного связующего РО 4761 осуществляли с помощью ультрафиолетового излучения, длительность которого составляла 5, 180, 360, 660 и 2400 мин. На рисунке 6 показано семейство кривых, характеризующих изменение значений микротвердости по толщине образцов РО 4761 в зависимости от длительности воздействия ультрафиолета.

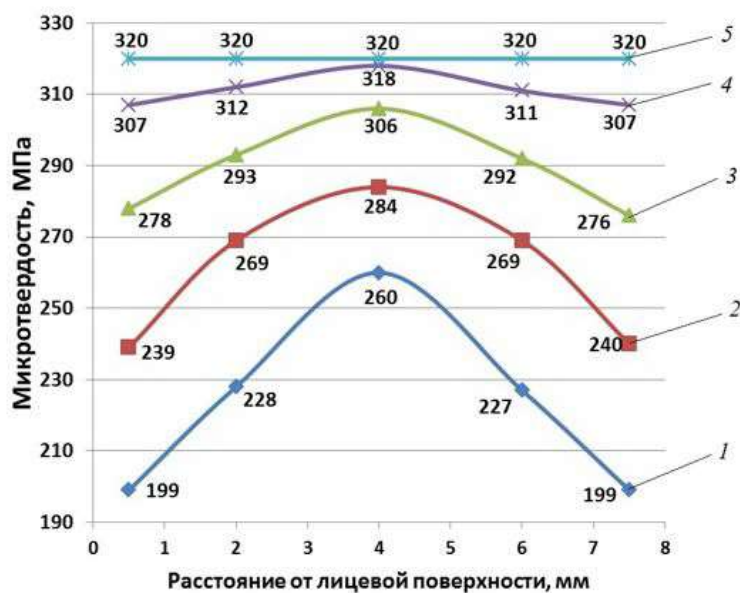


Рисунок 6 – Изменение микротвердости по толщине образцов из полиэфирного связующего РО 4761 в зависимости от длительности воздействия ультрафиолета: 1) – 5 мин, 2) – 180 мин, 3) – 360 мин, 4) – 660 мин, 5) – 2400 мин.

На этом рисунке 6 хорошо видно, как микротвердость образцов пластика по их толщине изменяется по параболической зависимости и, так же как и в случае с образцами из ЭДТ-69Н, максимальные значения микротвердости приходятся на сердцевинное сечение. Минимальные значения микротвердости получены на образцах пластика, отвержденного при воздействии ультрафиолета в течение 5 мин. По мере увеличения времени воздействия ультрафиолета на формуемый пластик крутизна ветвей параболы снижается и, в конце концов, она полностью выпрямляется. Эта прямая характеризуется равными значения микротвердости по всей толщине отвержденного связующего РО 4761[9].

Изложенное выше иллюстрируется графиками, приведенными на рисунке 7, где показано изменение микротвердости в сердцевинной и подповерхностной зонах образцов с увеличением длительности ультрафиолетового облучения от 5 минут до 2400 (40) мин (ч).

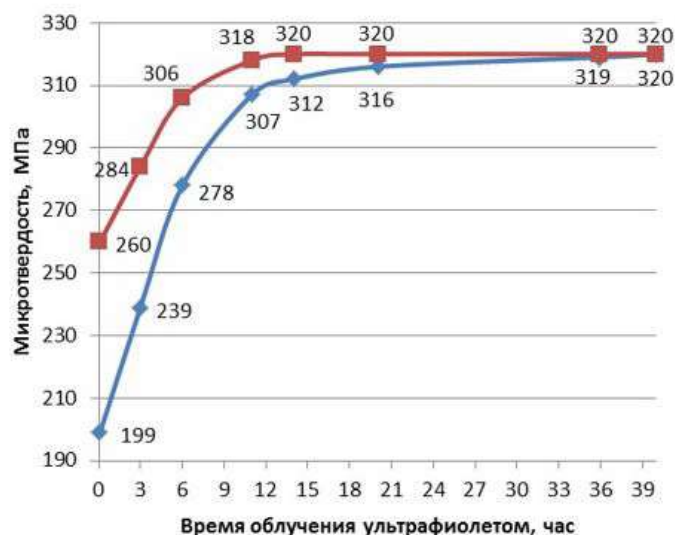


Рисунок 7 – Микротвердость в подповерхностной (◆) и сердцевинной (■) зонах образца из полиэфирного связующего РО-4761, отвержденного при различной длительности ультрафиолетового облучения

Из приведенного рисунка 7 видно, как с ростом времени облучения ультрафиолетом значения микротвердости подповерхностных зон «догоняют» значения микротвердости сердцевинных зон образцов и при длительности облучения порядка 2400 мин эти значения сравниваются. Следовательно, при данной длительности отверждения связующего ультрафиолетом микротвердость во всем объеме полимера выравнивается, то есть анизотропия по данному параметру в нем отсутствует. Для количественной оценки анизотропии исследуемой характеристики авторами предложена новая характеристика «Коэффициент объемной анизотропии», которая является безразмерной величиной и свидетельствует о наличии различий в значениях микротвердости отвержденного связующего по толщине полимера[12].

Зависимость изменения микротвердости по толщине образцов отформованных из фенолформальдегидного связующего РС-Н при различных температурах дана на рисунок 8, длительность воздействия температуры для всех образцов составила 120 мин.

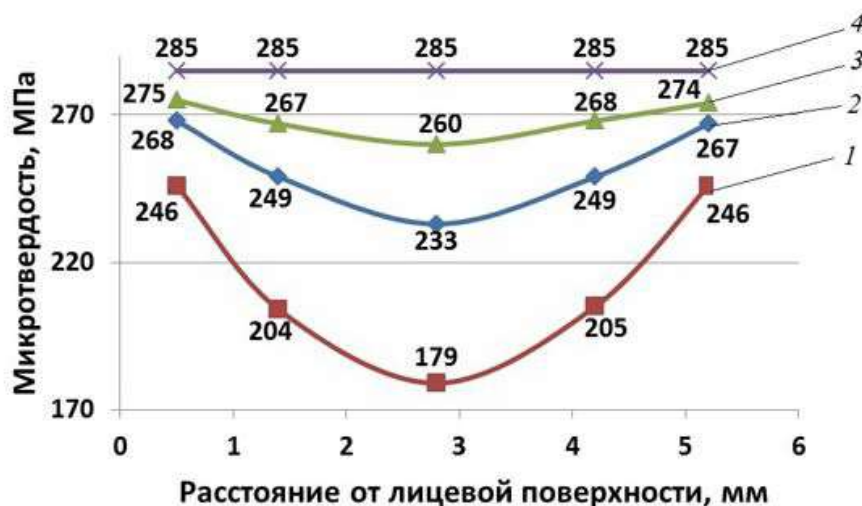


Рисунок 8 – Изменение микротвердости по толщине образцов из фенольного связующего РС-Н в зависимости от температуры формования, °C: 1) – 135, 2) – 145, 3) – 165, 4) – 210

Графики, приведенные на рисунке 8, также носят параболический характер, но ветви параболы, в отличие от образцов на основе эпоксидных и полиэфирных связующих, направлены вверх. На этих образцах на сердцевинное сечение приходится минимальные значения микротвердости, а при удалении измеряемой зоны от сердцевины к лицевой и оборотной стороне, значения микротвердости симметрично растут. Так же следует отметить, что с ростом температуры формования растут и значения микротвердости связующего, при этом ветви параболы становятся пологими, а при температуре формования равной 210 °C все значения микротвердости по высоте образца выравниваются и парабола перерождается в прямую линию[9].

На рисунке 9 показаны кривые, характеризующие изменение значений микротвердости по толщине образцов из связующего ФПР-520, модифицированного оксидом магния и отвержденного при различных температурах.

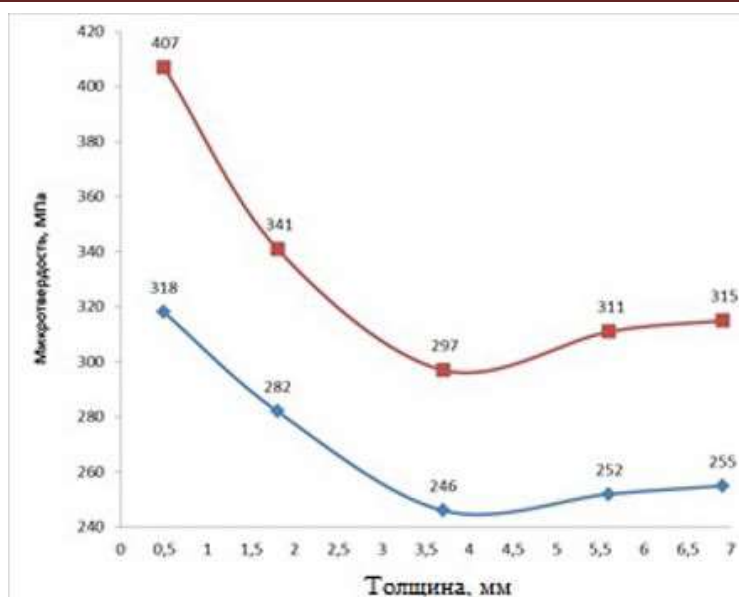


Рисунок 9 – Микротвердость в сечении образцов из связующего ФПР-520 с MgO: ◆ – 145 °C – 180 мин; ■ – 175 °C – 180 мин

Представленные сведения, во-первых, свидетельствуют о том, что большей температуре формования соответствует и большая микротвердость пластика, а во-вторых, что закономерности изменения величин микротвердости образцов по их толщине сохраняются, так как кривые имеют эквидистантный вид. То, что полученные кривые имеют несимметричный вид, объясняется введенными добавками оксида магния, которые, оседая во время набора температуры, успевают снизить свою концентрацию в подповерхностном слое лицевой стороны образца. На рисунке 10 показана плоскость шлифа по толщине образца (а) и склерометрическая бороздка на этой плоскости (б).



Рисунок 10 – Поперечный шлиф образца из связующего ФПР-520 с MgO: а – внешний вид шлифа; б – склерометрическая бороздка

На рисунке 10а можно различить три оттенка в плоскости шлифа: начиная от лицевой стороны образца – это наиболее темная зона, которая представляет собой отвержденное связующее ФПР-520 в чистом виде; далее (снизу вверх) следует светлая переходная зона, затем обширная одноцветная зона, распространяющаяся вплоть до оборотной стороны образца. Возвращаясь к рисунку 9, следует отметить, что минимальные значения микротвердости в обоих пластиках находятся в сердцевинной зоне (297 и 246 МПа), зоны удаленные от осевой линии образца имеют более высокие показатели микротвердости. Максимальные значения микротвердости приходятся на подповерхностную зону лицевой стороны образца (407 и 318 МПа), где сконцентрировано чистое связующее ФПР-520. Ранее описанные особенности распределения модифицирующей добавки в этом связующем во время формования исключают возможность получения параболы с симметричными ветвями.

На рисунке 10б показан фрагмент образца из отвержденного связующего ФПР-520 (175 °С – 180 мин) с наведенной по толщине царапиной.

Проведенные исследования по оценке закономерностей изменения микротвердости по толщине отвержденных связующих различного класса, показали, что величина микротвердости зависит, как от технологических режимов отверждения связующего, его природы, так и от места измерения этой характеристики. Вместе с этим также можно констатировать, что изменение микротвердости по толщине отвержденных связующих подчинено параболической закономерности с экстремальными значениями микротвердости в сердцевине образцов.

В дальнейшем исследования посвящены оценке микротвердости по толщине образцов из различных полимерных композиционных материалов, с разными матрицами и наполнителями. На рисунке 11 показано изменение микротвердости матрицы по толщине образцов углепластика со связующем ЭДТ-69Н.



Рисунок 11 – Изменение микротвердости матрицы по толщине образца из углепластика (В = 0,18)

Рисунок 11 характеризует изменение микротвердости матрицы в углепластике, видно, что закономерность изменения микротвердости матрицы по толщине образца имеет вид параболы, причем максимальные значения микротвердости приходятся на сердцевину образца, подповерхностные зоны композиционного образца имеют минимальные значения микротвердости [9].

Изменение микротвердости связующего по толщине стеклопластикового образца на основе клевого препрега КМКС-2.120.Т10.37 показано на рисунке 12.



Рисунок 12 – Изменение микротвердости матрицы по толщине образца стеклопластика на основе клевого препрега КМКС-2.120.Т10.37 ($V = 0,19$)

Из приведенного рисунка 12 видно, что полученная кривая так же имеет параболическую форму, ветви этой параболы опущены вниз, а максимальные значения микротвердости так же приходятся на сердцевину высотного сечения образца.

Фрагмент структуры образца из стеклопластика на основе клевого препрега КМКС-2.120.Т10.37 приведен на рисунке 13.

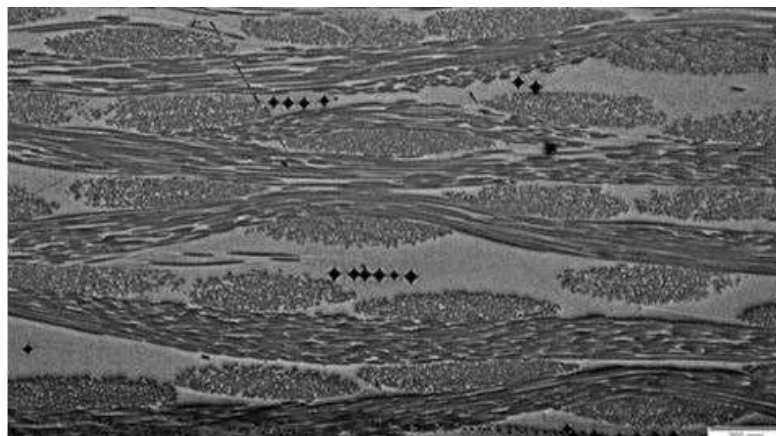


Рисунок 13 – Фрагмент структуры стеклопластика на основе клевого препрега КМКС-2.120.Т10.37

На приведенной фотографии хорошо видны волокна, уложенные параллельно плоскости шлифа и между ними торцевые зоны с волокнами,

уложенными перпендикулярно плоскости шлифа. В зонах свободной от волокон матрицы видны отпечатки индентора, полученные при измерении микротвердости. Использованное на этом снимке увеличение в 4 раза меньше, позволило оценить большую площадь структуры шлифа стеклопластика, то есть получить подобие панорамы.

Изменение микротвердости по толщине образца из гибридного композиционного материала, где в качестве наполнителя применены и углеродные и стеклянные волокна, а в качестве связующего использовано УП-2227Н, показано на рисунке 14. Здесь кривая распределения микротвердости по толщине гибридного композита, так же как и в предыдущих случаях имеет вид параболы, ветви которой направлены вниз [9].



Рисунок 14 – Изменение микротвердости по толщине образца: \blacklozenge – торцевая плоскость, \blacksquare – боковая плоскость

Графики на рисунке 14 характеризуют изменения значений микротвердости в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях, следует отметить, что графики имеют вид парабол, а их значения на разных графиках различаются достаточно существенно. Так, в вершине параболических кривых, значения микротвердости матрицы в торцевой и боковой поверхностях различаются практически на 50 МПа и равны 420 МПа и 371 МПа соответственно. В подповерхностных зонах отмечены минимальные

значения микротвердости матрицы и минимальные различия микротвердости во взаимно перпендикулярных плоскостях.

На этом же рисунке в районе вершин параболических кривых зависимостей изменения микротвердости от удаления зоны измерения от лицевой стороны, показаны значения коэффициентов объемной анизотропии, для значений, полученных в торцевой плоскости коэффициент $V = 0,25$, а для значений микротвердости, определенных в боковой плоскости $V = 0,23$. Незначительное различие коэффициентов объемной анизотропии объясняется тем, что графики расположены параллельно друг к другу и лишь вершины параболических кривых имеют более существенную разницу значений микротвердости по сравнению с другими зонами.

Таким образом, проведенные исследования по изучению закономерностей изменения значений микротвердости по толщине образцов в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (торец и бок) позволили установить существенные различия в значениях микротвердости одноименных зон. В каждом прямоугольном параллелепипеде, а именно такие геометрические фигуры представляют собой исследуемые образцы стеклоуглепластика, существует еще и третья плоскость, перпендикулярная торцевой и боковой плоскостям – это лицевая (оборотная) поверхность.

В таблице 1 показаны результаты измерения микротвердости по толщине образца в плоскостях параллельных лицевой и оборотной поверхности. Здесь стоит пояснить, что в таблице столбец с названием «Толщина шлифа» обозначает полную толщину образца шлифа, в котором заключены два исследуемых образца и заливаемая смесь пластика. После каждой шлифовки образца легко измерить высоту шлифа и, таким образом, установить истинную толщину образцов, а, следовательно, и пространственное расположение плоскостей для последующего измерения микротвердости.

Таблица 1 - Микротвердость образцов в плоскостях параллельных лицевой поверхности

Состояние поверхности	Толщина шлифа, мм	Толщина образца, мм	Диагональ отпечатка, мкм		Микротвердость, МПа	
			Лицевая	Оборотная	Лицевая	Оборотная
Исходная	15,2	4,8	22,25	22,27	367	367
1-я шлифовка	14,2	3,8	21,52	21,54	392	391
2-я шлифовка	13,2	2,8	20,65	20,62	427	428
3-я шлифовка	12,8	2,4	20,24	20,22	444	444

Из представленных данных видно, что для измерения микротвердости были выбраны лицевая и оборотная плоскости, а так же сердцевинная плоскость. Кроме этого для измерения микротвердости были использованы еще две промежуточные плоскости, которые отстояли от лицевой (оборотной) на 1 и 2 мм (1-я и 2-я шлифовки). Плотность результатов измерений диагоналей отпечатков индентора и расчета значений микротвердости в одноименных плоскостях высокая, а величины микротвердости в плоскостях после каждой шлифовки практически равны.

Рисунок 15 иллюстрирует результаты измерения микротвердости, приведенные в таблице 1



Рисунок 15 – Микротвердость по толщине образца в плоскостях, параллельных лицевой поверхности

И здесь эффект изменения микротвердости по параболической зависимости сохраняется, правда это уже не одна плоскость, а несколько. Так же как и в случае с торцевыми и боковыми поверхностями.

Для оценки влияния технологии формования на анизотропию свойств клевого связующего ВСК-14-2 и стеклоткани Т-10-14 были отформованы плиты в автоклаве и прессе. Из образцов стеклопластика толщиной 2,4 мм изготавливались шлифы вдоль оси армирования (0°) и в перпендикулярном направлении.

На рисунке 16 показаны параболические кривые, характеризующие изменение микротвердости по толщине образцов с взаимно-перпендикулярными плоскостями.

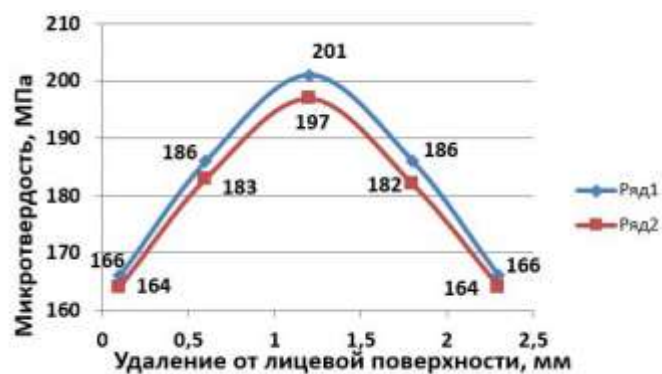


Рисунок 16 – Изменение микротвердости по толщине образцов (автоклав)

Эта графическая интерпретация результатов красноречиво показывает, что значения микротвердости по толщине образцов во взаимно-перпендикулярных плоскостях практически не отличаются, а изменения микротвердости по толщине образцов происходят по параболической зависимости.

На рисунке 17 показана графическая интерпретация результатов измерения микротвердости образцов, отформованных в прессе.



Рисунок 17 – Изменение микротвердости по толщине образцов (пресс)

В этом случае, так же как и для автоклавных образцов значения микротвердости по толщине образцов во взаимно-перпендикулярных плоскостях практически не отличаются друг от друга, а сами параболы, характеризующие изменение микротвердости в высотном сечении образцов, расположены параллельно друг к другу с небольшими разницей в значениях. Если сравнивать величины микротвердости образцов отформованных в автоклаве и в прессе, то последние будут иметь некоторое преимущество[13].

Таким образом полученные результаты приведенных исследований подтвердили наличие анизотропии свойств полимерных связующих и ПКМ на их основе выразившихся в изменении микротвердости по толщине образцов. Данные характеристики определены как «коэффициент объемной анизотропии». Изменение микротвердости в полимерных связующих и ПКМ

на их основе зависит от механизма их отверждения. В случае если процесс отверждения происходит по полимеризационному механизму то изменение микротвердости происходит по параболе с максимальным значением в верхней точке. В тоже время если отверждению происходит по поликондессационному механизму то минимальное значение находится в нижней точке, то есть в середине образца по толщине.

В дальнейших исследованиях необходимо уточнить связь изменения микротвердости по толщине образца полимера или ПКМ с остаточными напряжениями в них и модулями упругости материалов.

Литература

1. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии, 2017. № S. С. 344-348. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-344-348.

2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии, 2012. № S. С. 7-17.

3. Мостовой А.С., Леденев А.Н. Модифицирование эпоксидных полимеров нанодисперсным кремнием // Физика и химия обработки материалов, 2017. №4. С. 61-66.

4. Аристов В.М., Аристова Е.П. Влияние структурной неоднородности на физические свойства частично кристаллических полимеров // Пластические массы, 2016. № 3-4. С.15-17.

5. Платонов А.А., Коган Д.И., Душин М.И. Изготовление трехмерноразмерных ПКМ методом пропитки пленочным связующим // Пластические массы, 2013. № 6. С. 56–61.

6. Лавров Н.А., Киёмов Ш.Н., Крыжановский В.К. Свойства наполненных эпоксидных полимеров // Пластические массы, 2019. № 1-2. С. 37-39.

7. Вульф Б.К., Ромадин К.П. Авиационное материаловедение М.: Машиностроение, 1967. 391 с.
8. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 128 с.
9. Е.А. Вешкин, В.И. Постнов, В.В. Семенычев. Методология оценки изменения свойств матрицы в объеме полимерных композитов. Сборник: Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Материалы V Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ» 2019 С. 219-239.
10. Е.А. Вешкин, В.И. Постнов, В.В. Семенычев, Е.В. Крашенинникова. Микротвердость и склерометрия, как критерии степени отверждения связующего ЭДТ-69Н. Материаловедение № 10, 2018 С. 3-7 DOI: 10.301044/1684-579X-2018-0-10-3-7.
11. Е.А. Вешкин, В.И. Постнов, В.В. Семенычев, Е.В. Крашенинникова. Анизотропные свойства отвержденных связующих. Клеи. Герметики. Технологии № 8, 2018 С. 20-24 DOI: 10.31044/1813-7008-2018-0-8-20-24.
12. Е.А. Вешкин, В.И. Постнов, В.В. Семенычев, Е.В. Крашенинникова. Особенности отверждения полиэфирного связующего, обусловленные разной длительностью воздействия ультрафиолетового облучения. Пластические массы 2019. № 9-10 с. 27-30 DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-27-30.
13. Е.А. Вешкин, В.И. Постнов, В.В. Семенычев, А.А. Баранников. Анизотропия свойств в высотном сечении образцов стеклопластиков, отформованных прессовым и автоклавным способами. Композиты и наноструктуры. Том 11. № 2 (42). 2019 С. 51-58.

УДК 539.3:539.4

Особенности старения авиационных углепластиков в условиях различных климатических зон

Старцев В.О. ¹, д.т.н.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Представлены результаты измерений прочностных показателей 7 марок углепластиков авиационного назначения после 5 лет экспозиции в условиях экстремально холодного (Якутск), холодного (Москва), умеренно теплого (Геленджик) и теплого (Сочи) климата. Показано, что в более половины случаев проведенных измерений пределы прочности при растяжении, сжатии, изгибе, межслойном сдвиге углепластиков после воздействия менее агрессивного холодного климата уменьшаются значительно, чем после воздействия более агрессивного теплого климата. Обсуждается роль внутренних напряжений, вызванных различиями коэффициентов линейного термического расширения углеродных волокон и эпоксидных матриц. Эти напряжения активируют появление микротрещин и являются главной причиной снижения прочностных показателей углепластиков в холодном климате.

Ключевые слова:

углепластик, прочность, климатическое старение, деструкция, доотверждение, термоциклирование, внутренние напряжения, релаксация

Введение

В ряду полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе эпоксидных матриц углепластики (УП) отличаются повышенной стойкостью к воздействию климатических факторов. В недавнем обзоре [1] было проанализировано влияние продолжительности климатического воздействия на изменение относительного коэффициента сохраняемости механических показателей $k_R=R/R_0$, где R — пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_t, E_t), сжатии (σ_c, E_c), изгибе (σ_b, E_b), межслойном сдвиге (τ, G), измеренные после различных сроков экспонирования; R_0 — исходные значения соответствующих показателей. Среднее значение k_R УП после 5 лет старения в различных климатических зонах составляет 0,89, то есть, снижается на 11% [1]. В аналогичных условиях показатель k_R уменьшается на 16% для органопластиков (ОП) и на 23% для стеклопластиков (СП).

При этом прослеживается хорошо выраженное различие интегральной агрессивности типовых климатических зон. В очень холодном климате (Якутск) уменьшение k_R минимально и составляет 11%. После экспонирования в умеренно холодном (Москва) и умеренно теплом (Геленджик) показатель k_R уменьшается на 13–14%, а после воздействия теплого влажного (Сочи, Батуми) или тропического (Вьетнам) климата — на 16–20%. Эта закономерность соответствует представлениям об агрессивности климатических зон по их среднегодовым метеорологическим показателям (табл. 1 [2]).

Таблица 1 - Среднегодовые климатические показатели в местах экспонирования ПКМ [2]

Среднегодовой климатический показатель	Значения показателей в месте экспозиции			
	Сочи	Геленджик	Москва	Якутск
Температура воздуха, °С	14,6	13,0	4,6	-10,6
Относительная влажность воздуха, %	79	72	76	67
Суммарная солнечная радиация, МДж/м ²	5110	4910	3240	3710
Количество осадков, мм	1510	724	582	202

После экспонирования материалов в этих климатических зонах РФ исследователи заранее ожидают минимальных изменений показателей k_R ПКМ в холодном климате и более существенных изменений аналогичных показателей после воздействия теплого влажного климата из-за более интенсивных процессов пластификации и деструкции эпоксидных матриц, развивающихся под воздействием более высоких температур, относительной влажности воздуха, осадков и суммарной солнечной радиации [2–9].

Несмотря на эту общепризнанную закономерность, в ряде работ, например, в [2,10–12], отмечены случаи аномально активного влияния холодного климата на механические свойства ПКМ, показывающие, что после экспонирования в Якутске или на Аляске показатели k_R уменьшились значительно (на 10–15% и более), чем после аналогичного экспонирования в условиях более теплых регионов. В связи с этим выявление особенностей старения ПКМ в условиях различных климатических зон сохраняет свою актуальность, что было обосновано в [1,3,5,6,13]. Поэтому целью настоящей работы является анализ изменений прочностных показателей перспективных УП авиационного назначения после 5 лет их старения в условиях типовых климатических зон РФ.

Материалы и методы

Было изучено 7 УП авиационного назначения, марки и состав которых представлены в табл. 2. Подробная информация о свойствах этих материалов содержится в [14–18]. УП были выдержаны 5 лет на открытых стендах

климатических центров ФГУП «ВИАМ» [19] в соответствии с ГОСТ 9.708-83. Среднегодовые климатические показатели мест экспонирования указаны в табл. 1. По данным [20] температура поверхности образцов УП в летние дни из-за солнечного перегрева достигала 60°C, что способствовало ускорению процессов старения [4,6,21,22].

Таблица 2 - Марки и состав исследованных углепластиков

Марка	Наполнитель	Связующее	Источники
ВКУ-25	Углеродный жгут HTS 40-12К	ВСЭ-1212	[14]
ВКУ-27л	Равнопрочная углеродная ткань Porcher, арт. 14535	ВСТ-1208	[15]
ВКУ-29	Углеродная ткань Porsher арт. 4510 из углеродного жгута HTS-40 12К фирмы Toho Tenax	ВСЭ-1212	[16]
ВКУ-38ТР	Равнопрочная углеродная ткань УТ-900-И	ВСН-31	[17]
ВКУ-38ЖН	Углеродный высокомодульный жгут ЖГВ-430-12к		
ВКУ-42	Углеродная ткань арт.4750 фирмы Porsher	ВСТ-32	[18]
ВКУ-42 с лакировкой	Углеродная ткань арт.4750 фирмы Porsher, лакировка арамидная ткань арт. 86-153-0411		

В исходном состоянии и после климатических испытаний УП были измерены их пределы прочности σ_t (ГОСТ Р 56785), σ_c (ГОСТ 25.602), σ_b (ГОСТ 25.604), τ (ГОСТ 32659) при комнатной и рабочих температурах: 120°C (ВКУ-25, ВКУ-29); 170°C (ВКУ-27л); 200°C (ВКУ-42, ВКУ-42 с лакировкой); 300°C (ВКУ-38ТР, ВКУ-38ЖН).

Для оценки физико-химических превращений в УП использовали метод динамического механического анализа по СТО 1-595-591-513-2016, с помощью которого оценивали степень пластифицирующего воздействия влаги по изменению температуры стеклования эпоксидных матриц. Динамические модули упругости и модуля потерь измеряли в интервале температур от 25°C до 250°C на установке DMA-242 фирмы Netzsch

аналогично [23,24]. Термическое расширение УП изучали в интервале температур от -60°C до 200°C с помощью термомеханического анализатора ТМА РТ 600 ЛТ. Расчет коэффициентов линейного термического расширения в плоскости листов и в трансверсальном направлении проводили по методике [25]. Изменение массы образцов контролировали с помощью аналитических весов с точностью $\pm 10^{-4}$ г.

Результаты и обсуждение

Прочностные показатели R исходных образцов УП и их относительные коэффициенты сохраняемости $k_R=R/R_0$ после 5 лет пребывания в открытых климатических условиях Сочи, Геленджика, Москвы и Якутска представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Изменение прочностных показателей УП после 5 лет климатического старения

ПКМ	Показатель ¹ , R	Исходное значение ² , МПа	Относительный коэффициент сохраняемости $k_R=R/R_0$ ² после 5 лет климатического старения в городах			
			Сочи	Геленджик	Москва	Якутск
ВКУ-25	σ_t	2180/1526	0,92/0,87	0,87/0,87	0,86/0,87	0,78/0,85
	σ_c	1190/960	0,76/0,63	0,81/0,67	0,74/0,65	0,71/0,63
	τ	88/65	1,02/0,75	1,10/0,78	1,02/0,80	0,94/0,71
ВКУ-27Л	σ_b	1185/830	0,79/0,89	0,82/0,89	0,77/0,78	0,77/0,89
	σ_c	600/540	1,12/0,96	1,13/0,95	1,05/1,02	0,98/0,93
	τ	80/55	1,03/0,96	0,98/0,87	0,84/0,85	1,00/1,00
ВКУ-29	σ_b	1190/730	0,92/0,88	0,93/0,90	0,96/0,89	0,91/0,93
	τ	80/49	1,13/0,98	1,10/1,02	1,14/1,02	1,18/1,08
ВКУ-38ТР	σ_t	740/700	1,00/1,03	1,03/0,96	1,00/0,97	-
	σ_b	670/580	1,12/1,07	1,11/0,88	1,10/0,84	-
ВКУ-38ЖН	σ_t	1300/1300	0,82/0,78	0,94/0,85	0,89/0,74	-
	σ_b	1320/1240	0,86/0,73	0,86/0,63	0,93/0,67	-
	σ_c	670/610	0,79/0,84	0,78/0,80	0,82/0,66	-
ВКУ-42	σ_t	895/865	0,89/0,90	0,96/0,95	0,97/0,96	-
ВКУ-42 ³		875/850	0,96/0,94	0,97/0,95	0,98/0,93	-

¹ R — пределы прочности при растяжении (σ_t), сжатии (σ_c), изгибе (σ_b), межслойном сдвиге (τ), измеренные после 5 лет экспонирования; R_0 — исходные значения соответствующих показателей;

²числитель — измерено при комнатной температуре, знаменатель — измерено при рабочей температуре (от 120 до 300°C);

³с плакирующим слоем ОП

Все исследованные материалы подтверждают общую закономерность о высокой климатической стойкости УП [1–6]. Их прочностные показатели после 5 лет пребывания в открытых климатических условиях уменьшаются на 10–20%. И только в отдельных случаях (при повышенных температурах измерений) отмечено снижение k_R на 35–37%. Для УП, экспонированных в Сочи и Геленджике, понижение температуры стеклования из-за деструкции и пластификации эпоксидных матриц достигает 15–20°C, тогда как после экспозиции в Москве и Якутске падение температуры стеклования не превышает 5–10°C. Представленные в табл. 3 результаты иллюстрируют достоинства и недостатки каждого из изученных УП и являются значимой информацией для оценки работоспособности конструктивных элементов, изготовленных из этих материалах, работающих в широком интервале температур при различных видах напряженного состояния в широком интервале температур.

Наиболее интересным результатом табл. 3 является проявление активного воздействия холодного климата на прочность УП. После экспонирования в умеренно холодном климате Москвы 10 из 30 измеренных показателей k_R (33%) имеют более низкие значения, чем после экспонирования в Сочи и Геленджике. После экспонирования в Якутске число таких случаев увеличивается до 56% (9 случаев из 16).

Ранее аналогичное изменение прочностных показателей показал углепластик КМУ-1у на основе углеродного жгута ВМН-4 и связующего ЭТФ [26]. После 10 лет старения в теплом влажном климате Батуми показатель σ_b , измеренный при 200°C, снизился на 8%, а после такого же срока выдержки в умеренно холодном климате Звенигорода снижение этого показателя составило 31%.

Для объяснения такого, на первый взгляд, аномального результата необходимо учитывать действие внутренних напряжений [27–29]. ПКМ авиационного назначения отверждаются, как правило, при повышенных

температурах [14–18]. После завершения отверждения и последующего охлаждения армирующие волокна с низким коэффициентом линейного термического расширения α_f (для углеродных волокон $\alpha_f=0,5\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [29]) препятствуют усадке эпоксидных матриц с более высоким коэффициентом линейного расширения $\alpha_m=50\text{--}150\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [27–29]) после их изготовления. Из-за этого в матрицах и волокнах возникают напряжения. Уровень внутренних напряжений эпоксидных матриц в однонаправленных композитах σ_{mL} вычисляются по формуле [27]

$$\sigma_{mL} = \frac{V_f E_f E_m (\alpha_f - \alpha_m)}{V_f E_f + V_m E_m} (T - T_0), \quad (1)$$

где E — модуль упругости, V — объем, α — коэффициент линейного термического расширения, T — температура, T_0 — температура с нулевыми напряжениями (обычно это температура отверждения композита [27–29]), σ_L — напряжения вдоль волокон, индексы m и f относятся, соответственно, к полимерной матрице и волокну.

Для УП можно использовать упрощенную формулу

$$\sigma_{mL} = -E_m \alpha_m \Delta T, \quad (2)$$

дающую значение 40–60 МПа для композитов, отвержденных при 190°C [12]. Такие напряжения, развивающиеся в полимерных матрицах, соизмеримы или превышают уровень прочности при межслойном сдвиге, составляющий 30–100 МПа [11,14–18].

По данным [12,30] при низких климатических температурах внутренние напряжения являются основной причиной формирования микротрещин в ПКМ, а, следовательно, и снижения их механической прочности.

Влияние внутренних напряжений на механические свойства ПКМ рассмотрено в ряде работ, например, в [27–32]. Обычно для этого проводят испытания на термоциклирование в режиме «замораживание-оттаивание». Амплитуды, продолжительность и количество термоциклов варьируются в широких пределах. Стойкость ПКМ к термоциклам зависит от свойств

матриц и волокон, числа циклов, вида укладки, разности температур, прочности связи, соотношения прочности и деформации на микро- и макроуровнях, морфологии матрицы и других факторов [31].

Из многообразия полученных результатов о действии термоциклов следует выделить две закономерности. Во-первых, значимость воздействия термоциклов усиливается, если тестируемый материал предварительно насыщен влагой. Если вода локализуется в полимерных матрицах ПКМ, то ее превращение в лед при понижении температуры способствует дополнительному росту внутренних напряжений [12]. Характерный пример представлен в табл. 4, в которой использованы сведения из работы [32].

Таблица 4 - Влияние термоциклирования на свойства углепластика КМУ-4э [32]

Состояние образцов	Характеристики термоциклов, имитирующих 1 год климатического старения	Количество имитируемых лет старения	Относительный коэффициент сохраняемости $k_R=R/R_0^1$	
			σ_b	σ_c
Высушенные ²	1 цикл $\pm 60^\circ\text{C}$ (-60°C , 1 час, $+60^\circ\text{C}$, 1 час)+	5	1,00/0,98	0,98/0,92
		20	1,00/0,91	0,91/0,90
Содержание воды 1,45%	47 циклов $\pm 25^\circ\text{C}$ (-25°C , 1 час, $+25^\circ\text{C}$, 1 час)	5	0,97/0,93	0,88/0,80
		20	0,93/0,90	0,80/0,80

¹числитель — измерено при 20°C , знаменатель — измерено при рабочей температуре 150°C ;

²исходные показатели высушенных образцов $\sigma_b = 560/460$ МПа, $\sigma_c = 570/450$ МПа (числитель — измерено при 20°C , знаменатель — измерено при 150°C).

Для имитации многолетнего климатического старения УП КМУ-4э использовались сезонные ($\pm 60^\circ\text{C}$) и суточные ($\pm 25^\circ\text{C}$) перепады температуры [32]. После имитации 20 лет старения прочностные показатели σ_b и σ_c сухих образцов уменьшились на 9–10%. Для образцов, предварительно наполненных 1,45% влаги, такое термоциклирование снизило показатели σ_b и σ_c на 10–20%.

В современной практике испытания ПКМ по режиму «замораживание — оттаивание» регламентированы стандартом [33], согласно которому образцы ПКМ предварительно выдерживают 30 суток в дистиллированной воде в лабораторных условиях (при $23\pm 2^\circ\text{C}$). После этого выполняется 100

последовательных циклов: 3 часа ± 10 минут при $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ с последующим 3-часовым ± 10 минут пребыванием в дистиллированной воде в лабораторных условиях. После завершения испытаний проводится измерение необходимых показателей. Такая практика позволяет оценить роль влаги при термоциклировании.

Сравнение длительного термовлажностного воздействия при температуре 70°C и относительной влажности 98% и воздействия 2100 циклов длительностью 30 мин от -55°C до 70°C проведено для УП Суcom 5276-1-G40-800-24К в работе [34]. По мере роста времени испытаний в УП накапливались повреждения как под воздействием термоциклов, так под воздействием влаги. Весовые потери на уровне 0,1% обусловлены термоокислением. Плотность УП снижалась из-за потерь массы и дегазации, а также возникновения микротрещин. Поглощалось 1,1% воды, вследствие которой температура стеклования эпоксидной матрицы из-за пластификации уменьшилась от 174°C до 144°C . Эти эффекты неоднократно отмечались для ПКМ [2–6,24,32]. Вследствие увлажнения прочность при сжатии вдоль и поперек армирования уменьшилась на 40–42%. Термоциклы способствовали падению прочности при растяжении поперек армирования на 28%.

Второй важной закономерностью влияния термоциклов на свойства ПКМ является релаксация внутренних напряжений в тестируемых образцах в процессе термоциклирования и воздействия факторов внешней среды. Эта закономерность еще требует дальнейшего исследования ее молекулярных механизмов. Однако уже имеются доказательства снижения коэффициентов линейного термического расширения на 20% УП Суcom 5276-1-G40-800-24К после 2100 термоциклов от -55°C до 70°C [34] и от $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ в исходном состоянии до $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ после 12 лет пребывания УП КМУ-4л на околоземной орбите (71000 циклов от -80°C до 110°C) [35]. По данным [1,3,12,21,26] под действием влажности и повышенных температур [20] происходит уменьшение модуля упругости эпоксидных матриц. Как видно из

формулы (2) это приводит к снижению σ_{mL} . Вследствие релаксации внутренних напряжений прочность влагонасыщенных ПКМ значительно снижается на начальной стадии термоциклирования и остается практически неизменной при увеличении числа циклов [36].

Рассмотренные закономерности позволяют объяснить причину активного влияния холодного климата на прочностные показатели ПКМ (табл.3). Для моделирования изменения механических показателей R используется зависимость [37]

$$R = R_0 + \eta(1 - e^{-\lambda t}) - \beta \ln(1 + \chi t), \quad (3)$$

в которой η и β являются параметрами материала, которые могут быть найдены лабораторными ускоренными методами, λ и χ — характеристики материала и внешней среды. Адекватность зависимости (3) проверена и подтверждена для различных наборов экспериментальных данных, полученных при экспонировании ПКМ в различных климатических зонах [37].

На рис. 1 представлены зависимости изменения прочности $\Delta R = R - R_0$ УП, экспонированного в Геленджике $\Delta R^{\text{Гел}}$ и Якутске $\Delta R^{\text{Як}}$. Использована модель (3) с параметрами, указанными в подписи к рис. 1.

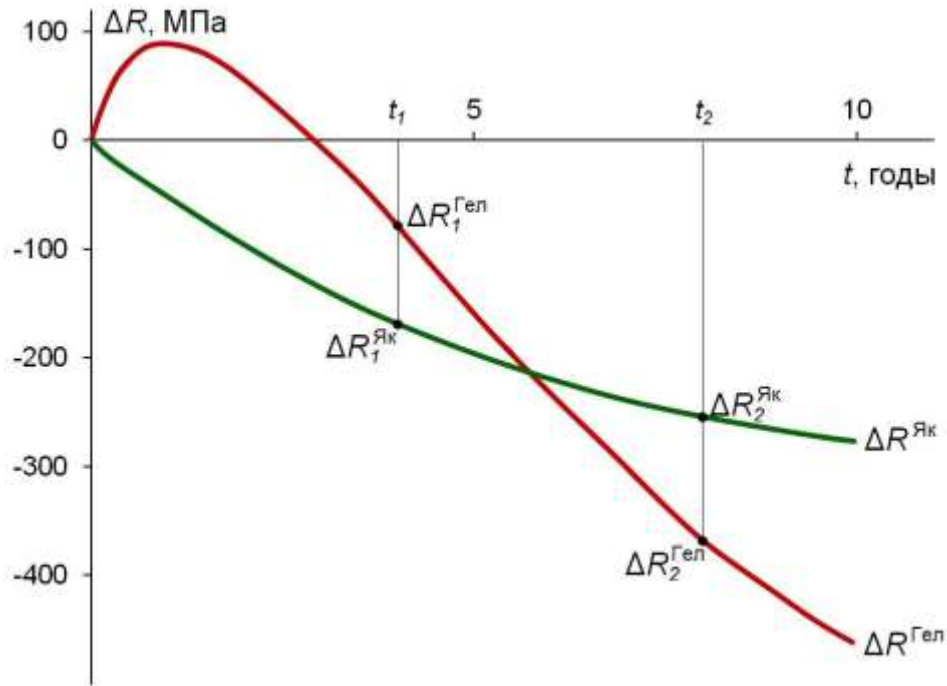


Рисунок 1 - Зависимости изменения прочности $\Delta R = R - R_0$ УП от времени экспозиции в Геленджике ($\Delta R^{\text{Гел}}$) и Якутске ($\Delta R^{\text{Як}}$), соответствующие модели (3) с параметрами: $\Delta R^{\text{Гел}}$: $\eta = 250 \text{ МПа}$, $\lambda = 2,5 \text{ год}^{-1}$, $\beta = 1000 \text{ МПа}$, $\chi = 0,1 \text{ год}^{-1}$; $\Delta R^{\text{Як}}$: $\eta = 50 \text{ МПа}$, $\lambda = 2,5 \text{ год}^{-1}$, $\beta = 200 \text{ МПа}$, $\chi = 0,1 \text{ год}^{-1}$;

На этом рисунке график зависимости $\Delta R^{\text{Гел}}$ типичен для старения ПКМ в теплом влажном климате [1,3,6,21,26,37], для которых на начальном этапе прочность возрастает из-за доотверждения эпоксидных матриц с последующим значительным снижением ΔR вследствие деструкции и пластификации влагой связующего под действием повышенных температур, относительной влажности, солнечной радиации. График $\Delta R^{\text{Як}}$ отражает монотонное уменьшение прочности под действием суточных и сезонных термоциклов холодного климата [1,4,12,37]. При $t_1=4$ года влияние низкотемпературных циклов более существенно, чем совокупное воздействие факторов теплого влажного климата, поэтому $-\Delta R_1^{\text{Як}} > -\Delta R_1^{\text{Гел}}$. Именно такие случаи содержатся в табл. 3 для исследованных УП. При $t_2=8$ лет старение в теплом влажном климате продолжает развиваться, тогда как в холодном климате замедляется, потому что $-\Delta R_2^{\text{Як}} < -\Delta R_2^{\text{Гел}}$.

Если при проведении стандартных испытаний ПКМ на климатическое старение выполняется последовательное или параллельное наложение

термоциклов, как это было выполнено в работе [38], то тем самым достигается возможность более полного выявления совокупности физико-химических превращений в материалах (деструкция поверхностного слоя, пластификация, влагоперенос) и прогнозирования кинетики изменения механических показателей материалов.

Заключение

Проведенный анализ не только объясняет аномальное влияние холодного климата на прочность УП, но и обосновывает целесообразность комбинирования ускоренных и натуральных климатических испытаний для независимого нахождения параметров модели (3) и дальнейшего достоверного прогнозирования изменения прочности ПКМ в натуральных условиях различных климатических зон.

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

Литература

1. 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. С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58
2. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // *Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* 2016. № 4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-11-11.

3. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, 2018. 308 с.

4. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Курносков А.О. Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэфирной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2019. № 3. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-3-105-114.

5. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 12. С. 7–16.

6. Славин А.В., Старцев О.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2018. № 9. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-71-82.

7. Startsev V.O., Nizina T.A., Startsev O.V. A colour criterion of the climatic ageing of an epoxy polymer // International Polymer Science and Technology. 2016. Vol. 43, No 8. P. 45–48.

8. Старцев В.О., Низина Т.А. Прогнозирование климатического старения эпоксидных полимеров по изменению цветовых показателей // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2015. № 12. Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-10-10.

9. Service Life Prediction of Polymers and Plastics Exposed to Outdoor

Weathering // Service Life Prediction of Polymers and Plastics Exposed to Outdoor Weathering / ed White C.C., White K.M., Pickett J.E. Elsevier, 2017. 342 p.

10. Baker D.J. Ten-year ground exposure of composite materials used on the Bell model 206L helicopter flight service program. NASA Technical Paper 3468, ARL Technival Report 480. Hampton. Virginia, 1994. P. 54.

11. Авиационные материалы. Справочник в 13 томах. Том 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / под ред. Каблов Е.Н. Москва, 2015. 270 с.

12. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // Известия Алтайского государственного университета. 2020. № 1(111). С. 41–51.

13. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 2. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 1. С. 15–21.

14. Платонов А.А., Душин М.И. Конструкционный углепластик ВКУ-25 на основе однонаправленного препрега // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2015. № 11. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-6-6.

15. Мишуров К.С., Павловский К.А., Имаметдинов Э.Ш. Влияние внешней среды на свойства углепластика ВКУ-27Л // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2018. № 3. Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-60-67.

16. Гуняева А.Г., Сидорина А.И., Курносков А.О., Клименко О.Н. Полимерные композиционные материалы нового поколения на основе связующего ВСЭ-1212 и наполнителей, альтернативных наполнителям фирм Porcher Ind и Toho Tenax // Авиационные материалы и технологии. № 3. С.

18–26. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-18-26.

17. Зеленина И.В., Гуляев И.Н., Кучеровский А.И., Мухаметов Р.Р. Термостойкие углепластики для рабочего колеса центробежного компрессора // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2016. № 2. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-8-8.

18. Железина В.Г., Соловьева Н.А., Макрушин К.В., Рысин Л.С. Полимерные композиционные материалы для изготовления пылезащитного устройства перспективного вертолетного двигателя // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 1. С. 58–63. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-58-63.

19. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 50–61.

20. Старцев О.В., Медведев И.М., Кротов А.С., Панин С.В. Зависимость температуры поверхности образцов от характеристик климата при экспозиции в натуральных условиях // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 7. С. 43–47.

21. Startseva L.T., Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced plastics after their climatic ageing // Doklady Physical Chemistry. 2014. Vol. 456, No 1. P. 77–81.

22. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2014. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.06.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-9-9.

23. Старцев О.В., Сортыяков Е.Д., Исупов В.В., Насонов А.Д., Скурыдин Ю.Г., Коваленко А.А. Акустическая спектроскопия полимерных композитных материалов, экспонированных в открытом космосе // В

сборнике: Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных сред Труды Всероссийской научно-технической конференции. Под редакцией О.В. Старцева, Ю.Г. Ворова. 1997. С. 32–39.

24. Filistovich D.V., Startsev O.V., Kuznetsov A.A., Krotov A.S., Anikhovskaya L.I., Dementeva L.A. Effect of moisture on the anisotropy of the dynamic shear modulus of glass-reinforced plastics // *Doklady Physics*. 2003. Vol. 48, No 6. P. 306–308.

25. Христофоров Д.А., Ключниченко А.Б., Старцев В.О., Суранов А.Я., Физулов Б.Г., Старцев О.В. Линейная дилатометрия полимеров и полимерных композиционных материалов // Вторая международная научно-техническая конференция «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных сред ЭМФ 2001»: труды, Т.1. «Полимеры, полимерные композиционные материалы». Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2001. С. 186–194.

26. Vapirov Y.M., Krivonos V.V., Startsev O.V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KMU-1u during aging in different climatic regions // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. Vol. 30, No 2. P. 190–194.

27. Schapery R.A. Thermal Expansion Coefficients of Composite Materials Based on Energy Principles // *Journal of Composite Materials*. 1968. Vol. 2, No 3. P. 380–404.

28. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates // *Journal of Composite Materials*. 1976. Vol. 10, No 4. P. 266–278.

29. Bowles D.E., Tompkins S.S. Prediction of Coefficients of Thermal Expansion for Unidirectional Composites // *Journal of Composite Materials*. 1989. Vol. 23, No 4. P. 370–388.

30. Dutta P.K. Structural fiber composite materials for cold regions // *Journal of Cold Regions Engineering*. 1988. Vol. 2, No 3. P. 124–134.

31. Hancox N.L. Thermal effects on polymer matrix composites: Part 1.

Thermal cycling // *Materials and Design*. 1998. Vol. 19, No 3. P. 85–91.

32. Sorina T.G., Gunyaev G.M. Structural carbon-fibre-reinforced plastics and their properties // *Polymer Matrix Composites*. Chapman&Hall, 1995. P. 132–198.

33. ASTM D7792/D7792M-15. Standard Practice for Freeze/Thaw Conditioning of Pultruded Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites Used in Structural Designs. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2015.

34. Park S.Y., Choi W.J., Choi C.H., Choi H.S. An experimental study into aging unidirectional carbon fiber epoxy composite under thermal cycling and moisture absorption // *Composite Structures*. 2019. Vol. 207. P. 81–92.

35. Старцев О.В., Курс И.С., Деев И.С., Никишин Е.Ф. Термическое расширение углепластика КМУ-4л после 12 лет экспонирования в условиях открытого космоса // *Вопросы материаловедения*. 2013. No 4(76). P. 77–85.

36. Verghese K., Haramis J., Patel S., Senne J., Case S., Lesko J. Enviro-Mechanical Durability of Polymer Composites // *Long Term Durability of Structural Materials*. 2001. P. 121–132.

37. Булманис В.Н., Старцев О.В. Прогнозирование изменения прочности полимерных волокнистых композитов в результате климатического воздействия. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР; Институт физико-технических проблем Севера, 1988. 32 с.

38. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2. С. 56–68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.

УДК 620

Исследование процессов старения полиэтилентерефталата

Нестеров А.С.; Валевин Е.О., к.т.н.; Сарваева Г.А.; Лаптев А.Б. д.т.н.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Исследование механизма старения полимеров на образцах ПЭТФ показало, что максимальное энергетическое воздействие оказывает воздействие УФ (свыше 2000 ккал/моль за 30 сут.), вторым по уровню энергетического воздействия является сорбция влаги, которая вносит до 24 ккал/моль, Воздействие температуры (до 60 °С) оказывает минимальное воздействие на материал.

Ключевые слова:

старение полимеров, ПЭТФ

Введение

Старение полимеров, необратимое изменение свойств полимеров под действием тепла, кислорода, солнечного света, озона, ионизирующих излучений и др. Внешних воздействующих факторов. В соответствии с типом воздействия различают следующие основные виды старения: термическое, термоокислительное, световое, озонное, радиационное. Старение происходит при хранении полимеров и их переработке, а также при хранении и эксплуатации изделий из них. В реальных условиях на полимеры воздействует одновременно несколько факторов, например при атмосферном старении — кислород, свет, озон, влага. Важный фактор, ускоряющий старение, — механические напряжения, развивающиеся в полимерах при их получении и в некоторых условиях эксплуатации изделий [1-3].

На полимер в эксплуатации влияют сразу множество факторов в различной степени [4]. Кроме механической нагрузки значительное влияние имеют влажность, температура окружающей среды [5,6], интенсивность УФ-излучения [7], окислительные процессы [8,9]

Значительное влияние на адсорбцию влаги оказывают микроорганизмы, изменяющие химический состав приповерхностных слоев полимера и увеличивающих гидрофильность поверхности, как показали работы по изучению влияния климата и влажности, которые проводились в ВИАМ на различных климатических площадках [10,11].

Материалы и методы.

Исследования проводили на образцах из полиэтилентерефталата марки ПЭТФ-Г-80.

Образцы оценивали по изменению механических характеристик свойств ПЭТФ различают несколько групп их критериев (растяжение, сжатие, изгиб, твердость).

Методы ускоренных испытаний на климатическое старение - ускоренные испытания материалов, деталей и узлов на стойкость к старению

при воздействии температуры и влажности, установления характера кинетической зависимости изменения показателя при старении, построении кривой прогноза и определении значения показателя после заданной продолжительности воздействия климатических факторов.

Испытания материалов на влагопоглощение - испытания при двух температурах и различных продолжительностях старения, при этом образцы выдерживали в атмосфере относительной влажностью 50% при заданной температуре в течение установленного периода времени. Массу воды, поглощенную каждым испытуемым образцом, определяют или вычисляют по разности между массой образца до и после испытания, выраженной в процентах по отношению к начальной массе.

Испытания материалов на относительную диэлектрическую проницаемость проводились по ГОСТ Р 8.623-2015

Результаты и обсуждение

Планирование эксперимента – это процедура выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для получения математической модели процесса.

Для опытов были запланированы 8 экспериментов в зависимости от степени воздействия климатических факторов влажности, температуры и ультрафиолетового излучения.

Далее составили рабочую матрицу (Табл. 1) планирования эксперимента, включающую все возможные комбинации факторов двух уровней («+» - верхний, «-» - нижний уровни факторов).

Таблица 1 - Уровни факторов и интервалы варьирования

Условные обозначения	Фактор	Интервалы варьирования	Уровни факторов	
			-1	+1
X1	Относительная влажность, %	10...90	10	90
X2	УФ излучение, Вт/м2	0...68	0	68
X3	Температура, °С	5...60	5	60

После чего составляли полную матрицу планирования ПФЭ вместе с получившимися результатами по изменению массы после 15 и 30 суток, изменению деформации после 15 и 30 суток, предел прочности после 15 и 30 суток, диэлектрическая проницаемость после 15 и 30 суток (таблица 2).

Эксперименты показали, что на изменение массы после 15 и 30 суток особенно сильно влияют сочетание факторов повышенной влажности и минимальное значение ультрафиолетового излучения и температуры.

На деформацию образцов ПЭТФ после 15 и 30 суток оказывают воздействие повышенная влажность > ультрафиолетовое излучение > воздействие температуры.

На предел прочности образцов оказывает влияние ультрафиолетовое излучение и повышенная температура и меньше всего влажность (Рис. 1 и 2).

На диэлектрическую проницаемость после 15 суток оказало больше всего влияния УФ излучение и температура, а после 30 суток повышенная влажность

Таблица 2 - Матрица планирования и результаты эксперимента по определению воздействия влажности, температуры и ультрафиолетового излучения на изменение массы, диэлектрической проницаемости, предела прочности и деформации

№ опыта	УФ	Влажность	Температура	Изменение массы после 15 сут., %	Изменение массы после 30 сут., %	Деформация после 15 сут., %	Деформация после 30 сут., %	Предел прочности после 15 сут., МПа	Предел прочности после 30 сут., МПа	Диэлектрическая проницаемость, 15 сут.	Диэлектрическая проницаемость, 30 сут.
1	1	1	1	0,1	0,042	15,50	22,34	58,4	72,1	2,73	2,89
2	-1	1	1	0,31	0,046	18,07	22,70	57,70	55,10	2,60	2,88
3	1	-1	1	-0,265	-0,274	22,00	23,45	71,9	74,7	2,92	2,94
4	1	1	-1	-0,2	0,069	25,59	31,20	57,2	70,3	2,87	2,93
5	-1	-1	1	-0,3	-0,282	24,04	24,40	71,0	70,45	2,85	2,96
6	-1	1	-1	0,4	0,458	14,59	25,60	51,6	60,6	2,83	2,99
7	1	-1	-1	-0,3	-0,150	15,38	25,81	65,7	70,4	2,86	2,96
8	-1	-1	-1	-0,09	-0,123	17,60	24,30	50,0	59,34	2,85	2,94

Графики изменения предела прочности при разрыве (%) при трех уровнях влажности после 15 и 30 суток представлены на рисунках 1,2.

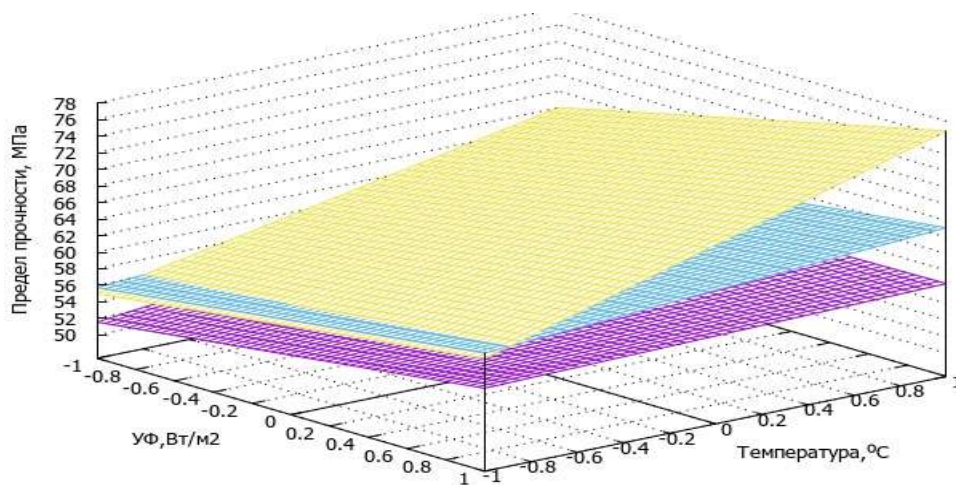


Рисунок 1 - График изменения предела прочности после 15 суток

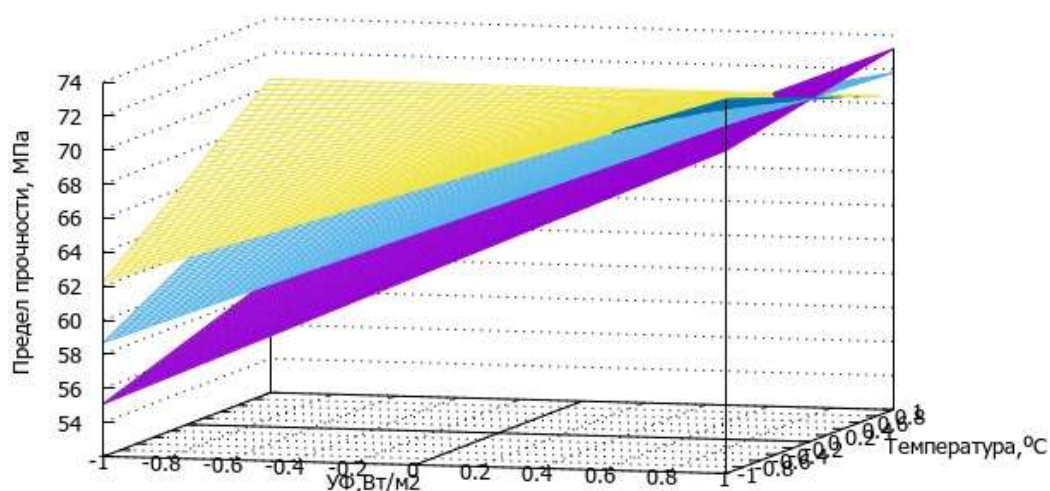


Рисунок 2 - График изменения предела прочности после 30 суток

Далее были построены молекулы ПЭТФ (8 звеньев) для оценки изменения энергии молекулы при разрыве, образовании и разрушении связей (рис. 3).

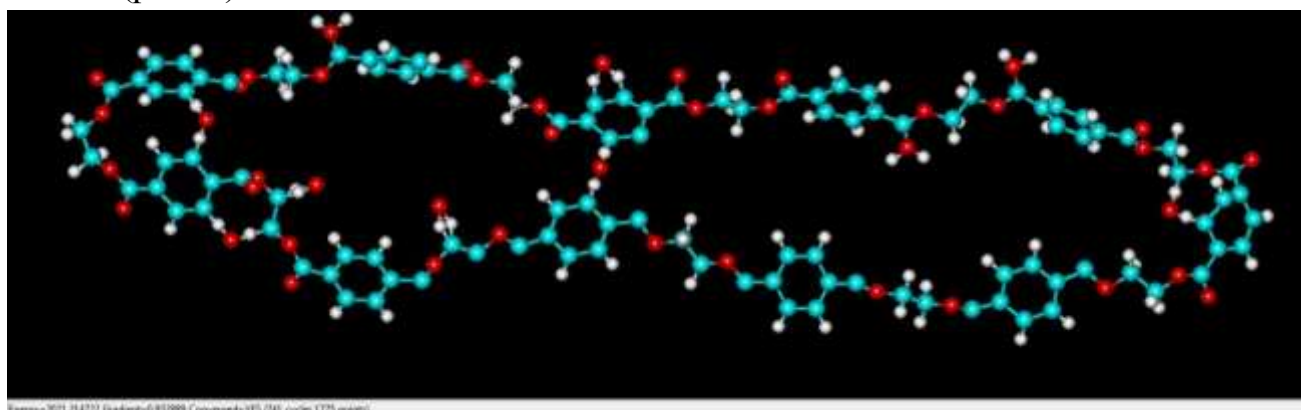


Рисунок 3 - Молекула ПЭТФ, смоделированная в программе HyperChem 6.0
Добавление гидроксильной группы Н-О

Результаты расчетов представлены в Таблице 3.

Таблица 3 - Изменения энергии системы

Изменение в молекуле полимера	Энергия ккал/моль	Изменение энергии, ккал/моль
ПЭТФ 11 звеньев	1367,11	-
добавлен О	1368,27	1,16
добавлена связь С-Н	1368,33	1,22
добавлена связь С-С	1442,22	75,11
добавлена группа ОН	1377,73	10,62
удалена молекула Н	1367,57	0,4
Разрыв связи С-С	1365,04	2,7
Разрыв связи С=О	1373,45	6,34

Выводы

1. Методами квантовой химии рассчитаны изменения энергии молекул при образовании новых дополнительных межатомных связей, показано, что изменение энергии на 0,4 – 10,62 ккал/моль достаточно для присоединения и удаления водорода, присоединения кислорода, то есть окислению и гидратации. Изменение энергии на величину 2-75 ккал/моль может привести к разрыву связи С-С – то есть разрыву полимерной цепи – деструкции полимера и старению.

2. Расчеты энергетического воздействия климатических факторов показали, что максимальное энергетическое воздействие на полимер оказывает воздействие УФ (свыше 2000 ккал/моль за 30 сут.), вторым по уровню энергетического воздействия является сорбция влаги, которая вносит до 24 ккал/моль, Воздействие температуры (до 60 °С) оказывает минимальное воздействие на материал.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: проекты № 18-29-05033 и №18-29-18029

Литература

1. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №7. Ст.10. URL: <http://www.viam-works.ru.dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-7-84-91>
2. Л. Г. Ангерт. Энциклопедия полимеров, т. 3, М.
3. Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор). // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №9. Ст.11. URL: <http://www.viam-works.ru.dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-9-100-107>
4. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров [Текст]: книга для химико-техн. спец. вузов / В.Е. Гуль. – 3-е изд., перераб. и дополн.– М.: Химия, 1978. – 328 с.
5. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств [Текст]: справочное пособие для химико-техн. спец. вузов / Г.Я. Воробьева. – 2-е изд., перераб. и дополн.– М.: Химия, 1975. – 816 с.
6. Кутыинов В.Ф. Влияние климатического старения на характеристики упругости и прочности полимерных композитных материалов / В.Ф. Кутыинов, В.А. Киреев, О.В. Старцев, В.Н. Шевалдин // Ученые записки ЦАГИ. – 2006. – №4. – с. 54-64.
7. Елизаветин М.А. Повышение надежности машин [Текст]: книга для инженерно-техн. спец. вузов / М.А. Елизаветин. – 2-е изд., переработанное, дополненное. – М.: Машиностроение, 1973. – 430 с.
8. Большаков В.А., Алексагин В.М. Повышение остаточной прочности при сжатии после низкоскоростного удара углепластиков, изготовляемых инфузионным методом формования // Авиационные материалы и технологии. 2013 №4. С. 47-51.

9. Роуленд С. Вода в полимерах. М.: Мир, 1984. – 555 с

10. Н. П. Андреева, М. Р. Павлов, Е. В. Николаев, А. О. Курносов, Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианоэфирной основе в естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата / Труды ВИАМ, №3, 2019

11. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации / Авиационные материалы и технологии №3, 2018.

УДК 601.2

Видовые особенности микробиологического заражения полимерных материалов в морской и пресной воде

Турова Т.П.¹, д.б.н.; Назина Т.Н.¹, д.б.н.; Соколова Д.Ш.¹, к.б.н.;

Лаптев А.Б.², д.т.н.

tptour@rambler.ru

nazina@inmi.ru

sokolovadiyana@gmail.com

laptevak@viam.ru

1 ФИЦ Биотехнологии РАН

2 Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Проведены исследования стали 20, полистирола и полиэтилентерефталата в водах различного состава на биологическое обрастание. Выделены и определены до рода микроорганизмы с поверхностей материалов и установлены микрорганизмы — потенциальные деструкторы материалов.

Ключевые слова:

пластические материалы, биодеструкция, бактерии

Расширение производства, применения и утилизации полимерных композиционных материалов (ПКМ) связано с их высокой стойкостью в природных средах по сравнению с традиционными стальными конструкциями. Однако уже сейчас на биологических очистных сооружениях активно развиваются бактерии, способные к биодеструкции полимеров. С течением времени и с появлением большого количества полимерных изделий все большее количество микроорганизмов приспосабливается к данному материалу и использует его в качестве питательного субстрата. С экологической точки зрения эти микроорганизмы можно эффективно использовать для утилизации бытовых отходов и промышленных изделий из пластических материалов, загрязняющих окружающую среду.

В тоже время, с технологической точки зрения необходимо создание ПКМ с заданным сроком эксплуатации при воздействии как конкретных внешних факторов (климатических и эксплуатационных), так и микробиологических. Для этого важны исследования распространенности тех или иных микроорганизмов, их способности к деструкции ПКМ-материалов, а также поиск возможностей ограничения распространения микроорганизмов, наиболее агрессивных по отношению к ПКМ-конструкциям в зону их эксплуатации.

В водных системах на поверхности погруженных материалов и конструкций неизбежно образуются микробные биопленки. Сначала на поверхности адсорбируются полисахариды, аминокислоты и белки, что способствуют последующей колонизации микроорганизмами, сообщества которых содержат бактерии, водоросли, грибы, диатомовые водоросли и простейшие [1, 2].

Однако, формируются ли сообщества биопленок преимущественно за счет факторов окружающей среды или поверхностных свойств материалов, все еще остается предметом исследований, так же как участие микробных

сообществ в процессах биодеструкции – т.е. разрушения материалов под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов или изменения состава окружающей среды при их метаболизме. В частности, было установлено, что микробные скопления на пластике и стекле при экспозиции в Северном море в течение 6 недель формировались в основном под влиянием сезонных и географических факторов, а не в зависимости от поверхностных свойств материала [3]. Аналогично, было показано, что основным фактором, влияющим на микробные сообщества на различных природных и искусственных материалах в пресных водах, загрязненных антропогенным мусором, является место отбора, однако кроме этого существуют некоторые различия между составом биопленок и их метаболизмом в зависимости от типа материала [4]. В то же время, в другом исследовании [5] не было обнаружено влияния географического положения, факторов внешней среды или типа полимера на микробные сообщества, сформировавшиеся на образцах микропластика в западной части Средиземноморского бассейна.

Целью представленной работы было сравнение таксономического состава сообществ бактерий из микробных биопленок, сформировавшихся на образцах пластических и стальных материалов, экспонированных в водных средах (промышленные оборотные воды, морская вода и пресноводный водоем) в разных климатических регионах.

Для сравнительного анализа использовались следующие материалы: полиэтилентерефталат (ПЭТ) наиболее распространённый полимерный материал, широко используемый как для изготовления некоторых промышленных конструкций, так и являющийся основным компонентом бытового пластикового мусора, загрязняющего окружающую среду; полистирол (ПС) – стойкий к химическим воздействиям и биоповреждениям полимер, широко применяемый как для изготовления бытовых изделий, так и в промышленных конструкциях; а также сталь 20 (СТ) – наиболее

распространенный материал для изготовления несущих конструкций, трубопроводов и метизов.

Для определения биостойкости специально подготовленные образцы материалов размером 100 мм × 10 мм × 2 мм помещали в водные среды на глубину 1 м в разных климатических регионах России (г. Уфа, г. Геленджик (район Тонкого мыса), г. Можайск). Условия экспозиции образцов отличались температурой и минерализацией воды. В г. Уфе образцы помещали в водоблоки с пресной оборотной охлаждающей водой промышленного назначения завода “Уфаоргсинтез” (группа “Industrial”). В г. Геленджике образцы экспонировали в солёной морской воде в прибрежной зоне Черного моря в естественных природных условиях (группа “Marine”), в Подмоскowie образец помещали в пресноводное Можайское водохранилище в районе д. Горетово (группа “Fresh”). Все образцы группы Fresh инкубировали 10 сут, образцы Industrial инкубировали 10, 20, 40 и 60 сут (ПЭТ и СТ) и 10, 20, 60 сут (ПС), а все образцы группы Marine 10, 20, 40, 60 сут.

Состав бактериальных сообществ на исследуемых образцах материалов определяли с помощью высокопроизводительного секвенирования ПЦР-фрагментов V3–V4 региона генов 16S рРНК, полученных на матрице тотальной ДНК из микробных обрастаний. Библиотеки генов бактериального сообщества создавали с использованием онлайн-ресурса SILVA (<https://www.arb-silva.de/ngs/>). Для анализа полученных библиотек последовательности предварительно объединяли в операционные таксономические единицы (ОТЕ) с уровнем сходства 97%, которые затем идентифицировали с использованием онлайн-ресурса RDP (<http://pyro.cme.msu.edu>). Онлайн-ресурс ClustVis (<https://biit.cs.ut.ee/clustvis/>) был использован для создания графика Principal Component Analysis (PCA) и тепловых карт (Heatmaps) членов сообщества на родовом уровне.

Значительную часть разнообразия бактерий во всех библиотеках составляли *Gammaproteobacteria* (Рис. 1), при этом их количественное соотношение и изменения в процессе экспонирования было специфичным не для сравниваемых материалов, а для водных сред, в которых эти материалы экспонировались. Для всех сравниваемых образцов материалов в промышленной оборотной воде (группа Industrial) наблюдалось значительное увеличение доли гаммапротеобактерий на последних стадиях экспозиции (с 13-19% для 1-2 этапов до 37-53% на 3-4 этапах), в то время как, в морской воде их доля на различных стадиях либо оставалась примерно одинаковой (23-30% для СТ) либо немного уменьшалась на последних стадиях (20-10% для ПЭТ и 24-13% для ПС). В то же время, представители *Betaproteobacteria* в заметных количествах были выявлены только в пресных водах, т.е. в промышленной оборотной (группа Industrial 5-27%) и чистой (группа Fresh 16-28%). Кроме того, универсально представленными оказались филумы *Alphaproteobacteria* и *Bacteroidetes*, однако какие-либо закономерности вариации их количественного состава не прослеживались. Присутствие представителей филума *Cyanobacteria* было выявлено только в морской и чистой пресной воде, по-видимому, для этих фототрофных организмов в промышленной воде не хватало освещенности. А наиболее значительными различиями между образцами пластика и стали являлось присутствие в бактериальных сообществах последних, при этом исключительно в морской воде, значительного количества представителей филумов *Epsilon-* (16-18%) и *Zetaproteobacteria* (6-8%). Присутствие представителей этих филумов в бактериальных сообществах на поверхности стальных материалов и конструкций в морской воде предполагается маркером протекания процессов биокоррозии [6].

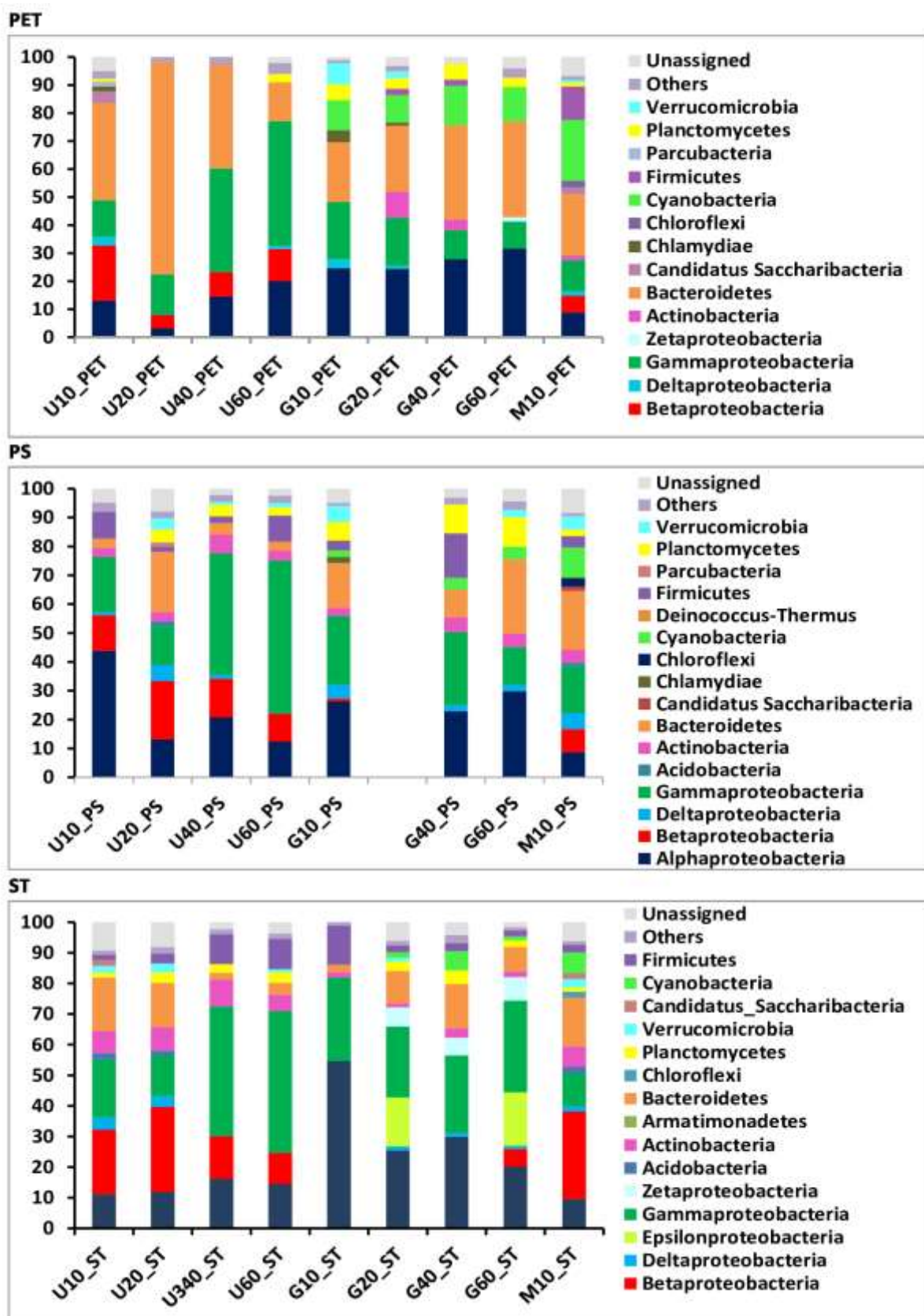


Рисунок 1 - Относительная доля бактериальных последовательностей генов 16S РНК из образцов ПЭТ, ПС и СТ, представленных на уровне типа/класса. Перечислены таксоны, составляющие не менее 1% в каждой библиотеке

В общем составе 26 библиотек фрагментов генов 16S рРНК были выявлены и классифицированы ОТЕ, представляющие 794 рода бактерий.

Группирование библиотек на родовом уровне приведено на графике PCA, построенном с помощью программы ClustVis (Рис.2). Результаты этого анализа свидетельствовал о разделении библиотек на 2 области, соответствующие экспозиции образцов в морской воде (группа Marine) и в пресной воде (группы Industrial и Fresh). При этом в области библиотек из пресных вод наблюдалось внутренне группирование, отделяющее библиотеки группы Fresh, а также библиотеки группы Industrial друг от друга. Кроме того, группирование последних коррелировало со временем экспозиции, т.е. библиотеки, полученные на поздних стадиях экспозиции (40-60 сут), группировались отдельно от библиотек, полученных на ранних стадиях экспозиции (10-20 сут). Можно предположить, что такое разделение связано с проведением в течение периода между 10 и 20 сут антимикробной обработки оборотной воды, согласно технологическому протоколу. По-видимому, такая обработка существенно меняет состав микробных сообществ на всех образцах материалов группы Industrial.

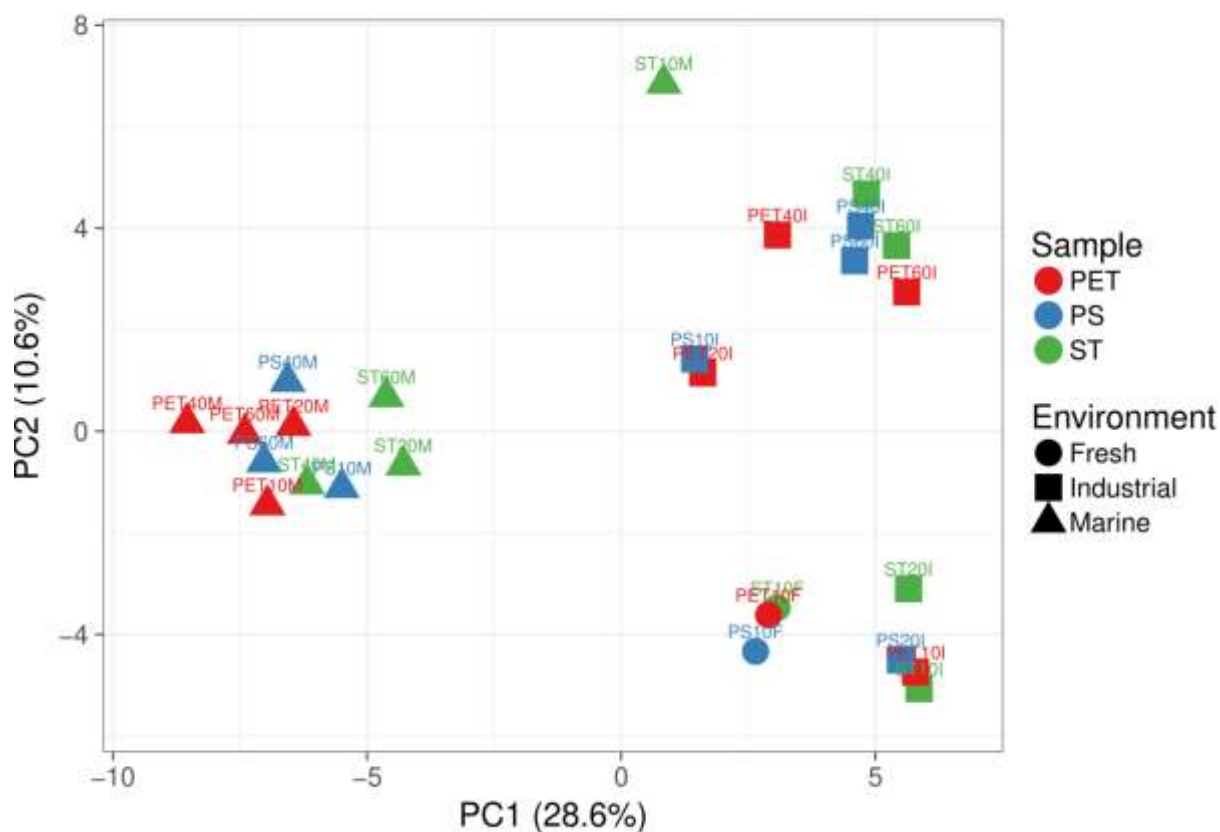


Рисунок 2 - График, показывающий группирование образцов ПЭТ, ПС и СТ в разных средах в соответствии с составом их бактериальных сообществ, полученный методом главных компонент (principal components analysis, PCA)

Созданная программой ClustVis тепловая карта родов бактерий также позволяет проследить распределение библиотек по двум параметрам, а именно, типу материала образца и среде экспозиции. На тепловой карте распределения всех 794 родов, выявленных в анализируемых библиотеках (Рис.3), сформировались 3 четко различающиеся области коррелирующие с типами сред обитания (группы Industrial, Marine и Fresh). Такое распределение библиотек свидетельствовало о кардинальных различиях в родовом составе бактериальных сообществ при экспонировании образцов в соответствующих водных средах, хотя пресноводные сообщества (группы Industrial и Fresh) были более близки по составу между собой, чем к морским сообществам (группе Marine). При этом внутри областей в группе Marine

наблюдалась корреляция к группированию библиотек по типу материала образцов, а для группы Industrial такой корреляции не прослеживалось. По-видимому, внутри этой группы более существенно влияние факторов времени экспозиции и антимикробной обработки.

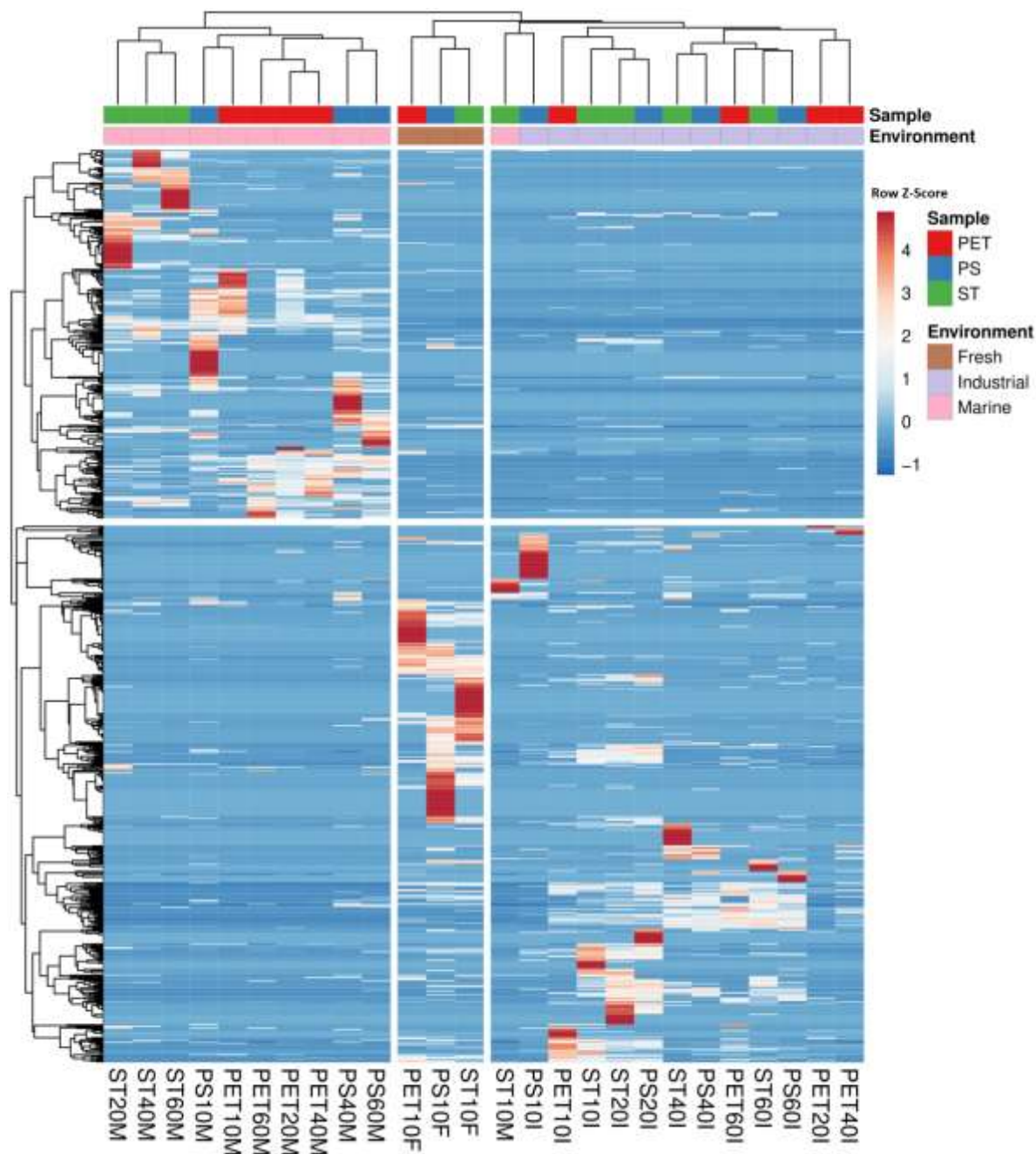


Рисунок 3 - Тепловая карта (heatmap) распределения 794 родов в 26 библиотеках генов 16S рРНК на основании типа материалов образцов (ПЕТ, ПС и СТ) и сред экспозиции (Промышленная, морская и чистая пресная воды). Сравнительное количество фрагментов последовательностей генов 16S рРНК бактерий определенных родов в библиотеках показано цветом. Представленность родов рассчитана как отношение количества последовательностей, принадлежащих представителям данного рода, к общему количеству последовательностей в каждой библиотеке.

В тоже время, на тепловой карте родов, преобладающих в общем составе библиотек (топ-25), можно проследить формирование только двух областей, коррелирующих с морской и пресноводными группами сред, что подтверждает относительное сходство сообществ групп Industrial и Fresh. (Рис.4).

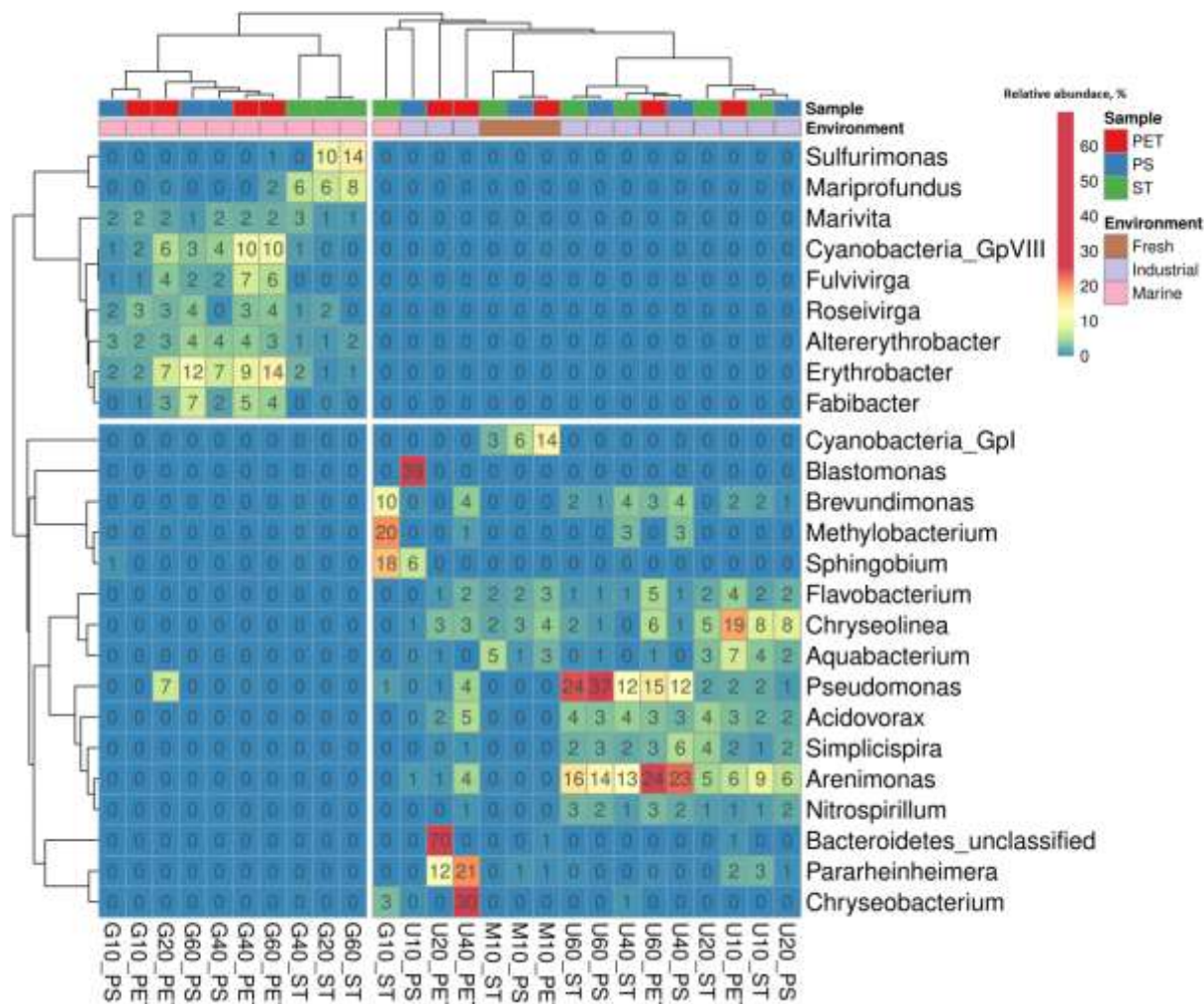


Рисунок 4 - Тепловая карта (heatmap) распределения 25 доминантных родов в 26 библиотеках генов 16S рРНК на основании типа материалов образцов (ПЕТ, ПС и СТ) и сред экспозиции (промышленная, морская и чистая пресная воды). Сравнительное количество фрагментов последовательностей генов 16S рРНК бактерий определенных родов в библиотеках показано цветом. Представленность родов (%) рассчитана как отношение количества последовательностей, принадлежащих представителям данного рода, к общему количеству последовательностей в каждой библиотеке и указана цифрами

В результате этого анализа можно выявить родовую структуру преобладающих компонентов сообществ бактерий в морской и пресноводных средах и предположить для некоторых из них возможное участие в процессах биодеструкции. Для группы сообществ на образцах ПЭТ и ПС в группе Industrial наиболее заметным является преобладание представителей рода *Pseudomonas* (*Gammaproteobacteria*). Этот род известен как модельный объект для изучения процессов биодegradации различных ксенобиотиков [7]. В том числе, выделены и изучены штаммы, участвующие в деструкции ПЭТ и ПС, поэтому можно предположить значительную роль представителей этого рода в разрушении образцов данных материалов в промышленной оборотной воде. Аналогичную роль участия в биодegradации образцов ПЭТ в этой же среде можно предположить для бактерий рода *Acidovorax* (*Betaproteobacteria*), филогенетически и физиологически близких к пока единственному доказанному деструктору ПЭТ *Idionella sakaiensis* [8]. Специфичными для сообществ на образцах пластических материалов в морской воде оказались бактерии родов *Erytrobacter* и *Altererytrobacter* (*Alphaproteobacteria*). Их роль в дegradации пластических материалов пока точно не установлена, однако в геномах некоторых штаммов *Altererytrobacter* обнаружены гены дegradации мономера ПС – стирола [9]. Кроме того, для представителей рода *Spyngobium* предполагается участие как в биокоррозии стали, так и в биодеструкции полистирола, хотя эти бактерии преобладали на образцах ПС и СТ только на начальной стадии экспозиции (10 сут). Этим возможно, объясняется особое положение этих библиотек на тепловых картах. Для биокоррозии образцов СТ в морской воде, по-видимому, существенно преобладание на последующих стадиях (20-60 сут) представителей серо- и железобактерий родов *Sulfurimonas* (*Epsilonproteobacteria*) и *Mariprofundus* (*Zetaproteobacteria*).

Предположительный видовой состав специфичных для каждого типа материала бактерий из изучаемых сообществ был частично проанализирован согласно идентификации ОТЕ, преобладающих в библиотеках на образцах каждого типа материала (топ-25). Результаты этого анализа (Табл.1) не противоречили ранее полученным. Все идентифицированные ОТЕ, специфичные для образцов пластика, были в основном представлены в промышленной оборотной воде (>1% для образцов ПЭТ и ПС в группах сред экспозиции), а для образцов стали – в морской воде.

Микрофотографии микробных обрастаний и разрушений поверхности образцов пластика также не противоречили полученным результатам (Рис. 5). Для образцов на последних стадиях экспозиции, более заметные разрушения поверхности ПЭТ и ПС были выявлены в промышленной оборотной воде, несмотря на то, что микробные обрастания были более разнообразными в морской воде. Это результаты не противоречат также данным ранее проведенных исследований по определению прочности образцов исследуемых материалов и микроструктуры их поверхности [10, 11].

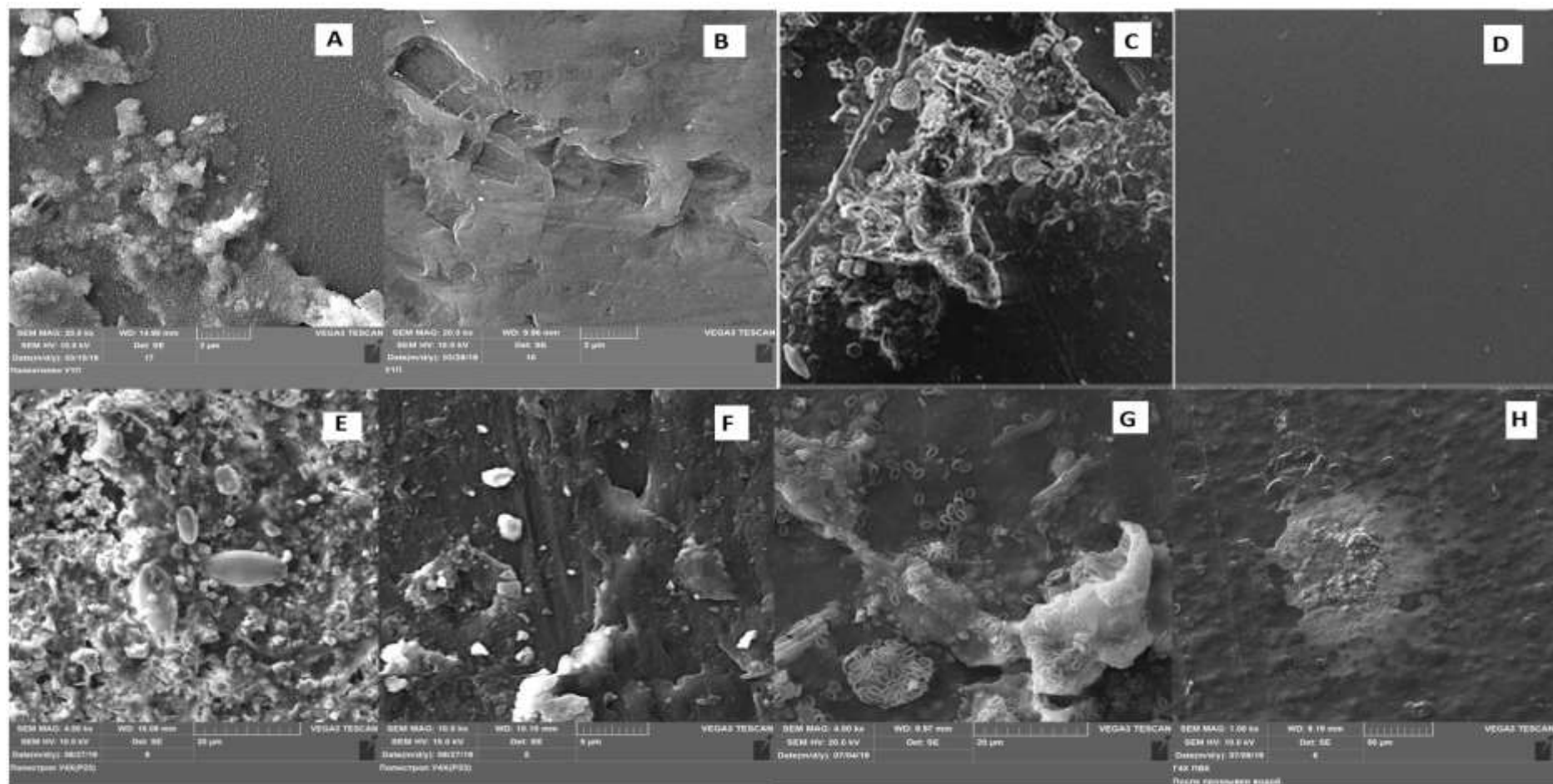


Рисунок 5 - Микрофотографии биопленок на образцах ПЭТ и ПС, экспонированных в промышленной (А, Е) и морской (В,Г) водах; и повреждения поверхностей образцов ПЭТ и ПС, Экспонированных в промышленной (В, F) и морской (D, H) водах. Сканирующий электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 XMU.

Таблица 1 - Предположительная видовая идентификация доминантных (топ-25) операционных таксономических единиц, уникальных для каждого типа материалов

	Промышленная оборотная вода	%	Морская вода	%	Чистая пресная вода	%
ПЭТ	<i>Parareinheimera aquatica</i>	>1	<i>Parareinheimera aquatica</i>	<1	<i>Parareinheimera aquatica</i>	<1
	<i>Acidovorax delafieldii</i>	>1			<i>Acidovorax delafieldii</i>	<1
	<i>Chryseobacterium balustinum</i>	>1	<i>Pelagicoccus albus</i>	>1	<i>Chryseobacterium balustinum</i>	<1
ПС	<i>Arenimonas malthae</i>	>1	<i>Altererytrobacter fulvus</i>			
	<i>Alcaligenes faecalis</i>	>1	<i>Alcaligenes faecalis</i>		<i>Novosphigobium lentum</i>	<1
	<i>Novosphigobium lentum</i>	>1			<i>Blastomonas natatoria</i>	<1
	<i>Blastomonas natatoria</i>	>1	<i>Blastomonas natatoria</i>	<1	<i>Blastomonas natatoria</i>	<1
	<i>Carnobacterium maltaromatium</i>	>1	<i>Carnobacterium maltaromatium</i>	>1	<i>Carnobacterium maltaromatium</i>	<1
СТ	<i>Moraxella osloensis</i>	<1	<i>Moraxella osloensis</i>	>1		
			<i>Thiomicrospira frisia</i>	>1		
	<i>Hydrogenophaga taeniospiralis</i>	>1			<i>Hydrogenofaga taeniospiralis</i>	>1
	<i>Methyloversatilis discupilorum</i>	>1			<i>Methyloversatilis discupilorum</i>	>1
	<i>Methylorubrum populi</i>	>1	<i>Methylorubrum populi</i>	>1		
			<i>Mariprofundus ferrooxidans</i>	>1		
			<i>Shimia biformata</i>	>1		
	<i>Brevundimonas albigilva</i>	<1	<i>Brevundimonas albigilva</i>	>1		
		<i>Sulfurimonas_unclassified</i>	>1			

Полученные результаты показали, что различные по составу материалы в различных климатических условиях и при разной солености среды и состава микробного сообщества имеют различные механизмы обрастания и особенности биодеструкции. Сложившиеся многолетние биоценозы Можайского водохранилища и Черного моря оказывают меньшее воздействие на пластические материалы, по сравнению с формирующимися на промышленных предприятиях биоценозами, нацеленными на использование синтезированных химических продуктов и оказывающими большое влияние на биодеструкцию полимеров, особенно на основе полиэфиров. Стальные материалы больше подвержены воздействию серо- и железобактерий в морской воде. Полученные результаты могут быть использованы для выделения эффективных бактерий-деструкторов полимерных материалов для использования их в процессах утилизации бытовых и промышленных отходов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор № 18-29-05033 на выполнение гранта "Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах"

Литература:

1. Costerton, J.W.; Geesey, G.G.; Cheng, K.J. How bacteria stick. *Sci. Amer.* 1978, 238, 86–95.
2. de Carvalho, C.C.C.R. Marine biofilms: A successful microbial strategy with economic implications. *Front. Mar. Sci.* 2018, 5, 126. doi: 10.3389/fmars.2018.00126.
3. Oberbeckmann, S.; Osborn, A.M.; Duhaime, M.B. Microbes on a bottle: substrate, season and geography influence community composition of microbes

colonizing marine plastic debris. *PLoS ONE*. 2016, 11, e0159289. doi: 10.1371/journal.pone.0159289/.

4. Hoellein, T.; Rojas, M.; Pink, A.; Gasior, J.; Kelly, J. Anthropogenic litter in urban freshwater ecosystems: Distribution and microbial interactions. *PLoS ONE*. 2014, 9, e98485. doi: 10.1371/journal.pone.0098485.

5. Dussud, C., Meistertzheim, A. L., Conan, P., Pujol-Pay, M., George, M., Fabre, P., et al.. Evidence of niche partitioning among bacteria living on plastics, 816. doi: 10.1016/j.envpol.2017.12.027.

6. McBeth J.M., Emerson D. In Situ Microbial Community Succession on Mild Steel in Estuarine and Marine Environments: Exploring the Role of Iron-Oxidizing Bacteria. *Front Microbiol*. 2016. 7:767. doi:10.3389/fmicb.2016.00767/

7. Nogales J., García J.L., Díaz E. Degradation of Aromatic Compounds in *Pseudomonas*: A Systems Biology View. In: Rojo F. (eds) *Aerobic Utilization of Hydrocarbons, Oils and Lipids*. 2017. *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Springer, Cham.

8. Т. П. Турова, Д. Ш. Соколова, Т. Н. Назина, Д. С. Груздев, А. Б. Лаптев. Филогенетическое разнообразие микробных сообществ с поверхности полиэтилентерефталатных материалов при экспозиции в водных средах. *Микробиология*, 2020. 89, 1, 99-110. DOI: 10.31857/S0026365620010152.

9. Tourova, T.; Sokolova, D.; Nazina, T.; Grouzdev, D.; Kurshev, E.; Laptev, A. Biodiversity of Microorganisms Colonizing the Surface of Polystyrene Samples Exposed to Different Aqueous Environments. *Sustainability* 2020, 12, 3624.

10. Куршев Е.В., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б. Биодеструкция термопластов на основе полиэфигов в водных средах различной минерализации. сборнике: *Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические*

системы. Материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 227-232.

11. Коган А.М., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Биообрастание и биокоррозия стали в морской воде. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные конференции. 2019. С. 217-222.

УДК 669.018.44:669.245

Разработка и исследование монокристаллических жаропрочных и интерметаллидных сплавов на никелевой основе

Петрушин Н.В., д.т.н.; Базылева О.А., к.т.н.;

Аргинбаева Э.Г., к.т.н., Елютин Е.С.; Луцкая С.А.

nv_petrushin@mail.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Представлен анализ современных отечественных монокристаллических жаропрочных и интерметаллидных сплавов на никелевой основе для турбинных лопаток ГТД, включая компьютерное конструирование, особенности термической обработки, структурно-фазовые характеристики и механические свойства. Рассмотрены температурно-ориентационные зависимости модуля упругости, предела прочности, предела текучести и длительной прочности монокристаллов с кристаллографическими ориентациями $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ из перспективных рений-рутенийсодержащего жаропрочного никелевого сплава ВЖМ8 и ренийсодержащих интерметаллидных на основе Ni_3Al жаропрочных сплавов ВИН2, ВИН3 и ВИН4.

Ключевые слова:

жаропрочные никелевые сплавы, интерметаллидные сплавы на основе Ni_3Al , монокристалл, рений, рутений, компьютерное конструирование, механические свойства, анизотропия свойств монокристаллов

Введение

Важнейшей задачей отечественного двигателестроения является создание перспективных конкурентоспособных газотурбинных двигателей (ГТД) для самолетов и вертолётов, разработка которых должна базироваться на основе отечественных материалов нового поколения и технологий их производства и переработки [1, 2]. Реализация этой задачи в значительной степени связана с разработкой перспективных материалов для высокотемпературного применения. К таким материалам в первую очередь относятся легированных рением и рутением литейные жаропрочные никелевые сплавы и интерметаллидные ренийсодержащих сплавы на основе никеля, из которых изготавливают соответственно монокристаллические рабочие и сопловые лопатки газовых турбин с рекордными показателями длительной прочности и температурной работоспособности [3-8].

Общим для сплавов данного класса является многокомпонентное легирование и гетерофазная структура $\gamma+\gamma'$ (где γ – твердый раствор легирующих элементов в никеле, неупорядоченная структура A1, γ' – фаза на основе интерметаллида Ni_3Al с кристаллической структурой $L1_2$). Повышенные жаропрочные свойства и температурная работоспособность этих материалов достигаются за счет упрочнения γ -матрицы дисперсионными γ' -выделениями. Структура монокристаллических никелевых жаропрочных сплавов представляет собой высокодисперсные (0,3-0,5 мкм) частицы γ' -фазы кубоидной формы (до 70% по объему), упорядоченно рассеянные в матрице из γ -твердого раствора. В монокристаллических жаропрочных интерметаллидных сплавах на основе никеля типа ВКНА (ВИН), легированных 8–9 % (масс.), γ' -фаза, объёмная доля которой достигает 90%, состоит из рассеянных в γ -матрице дисперсных (0,8-1,0 мкм) частиц и крупных частиц, сформировавшихся в процессе эвтектической (перитектической) кристаллизации.

Монокристаллические турбинные рабочие лопатки из жаропрочных никелевых сплавов и сопловые лопатки из интерметаллидных сплавов выращивают таким образом, чтобы их продольная ось совпадала с одним из заданных кристаллографических направлений монокристалла [9]. Поскольку механические свойства монокристаллов жаропрочных сплавов существенно зависят от кристаллографических направлений, вдоль которых эти свойства определяются, то анизотропия этих характеристик учитывается при расчетах конструкционной прочности монокристаллических лопаток при ресурсном проектировании газовых турбин [10].

Цель настоящей работы состояла в обзоре основных результатов, полученных во ФГУП «ВИАМ» при разработке перспективных монокристаллических рений-рутенийсодержащего сплава ВЖМ8, ренийсодержащих интерметаллидных сплавов ВИН2, ВИН3 и ВИН4 исследовании температурно-ориентационных зависимостей прочностных характеристик монокристаллов с ориентациями $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ из этих сплавов [4-8] в рамках реализации стратегического направления в области разработки монокристаллических жаропрочных суперсплавов и технологии их переработки на период до 2030 года [1].

Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы

Конструирование сплавов. Поиск композиции монокристаллического жаропрочного никелевого сплава проводили на базе никелевой системы Ni-Al-Cr-Mo-W-Ta-Co-Re-Ru [4, 5] методом компьютерного конструирования [11]. Алгоритм компьютерного поиска нового сплава состоял в следующем (рис. 1). В выбранной системе легирования концентрации компонентов задавали в соответствии с матрицей плана полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2^n+1 , где $n=8$ – количество переменных факторов (легирующие элементы Al, Cr, Mo, W, Ta, Co, Re, Ru). Далее в компьютерном эксперименте проводили оценку сбалансированности химических составов всех 2^n+1

вариантов сплава на основе расчета параметра фазовой стабильности ΔE по формуле [12]:

$$\Delta E = E_{\text{сплав}} - E_0$$
$$\text{при } E_0 = 0,036A_{\text{сплав}} + 6,28, \quad (1)$$

где $A_{\text{сплав}} = \sum_{i=1}^n A_i C_i$ – средняя атомная масса элементов сплава в молях, $E_{\text{сплав}} = \sum_{i=1}^n E_i C_i$

– среднее количество валентных электронов; A_i , E_i и C_i – соответственно атомная масса, количество валентных электронов и атомная доля i -го элемента; n – количество элементов, включая основу сплава без учета микродобавок углерода, бора, редкоземельных элементов (La, Ce, Y и др.) и примесей.

Химический состав вариантов конструируемого сплава считали сбалансированным, если для них выполнялось условие $\Delta E \geq -0,1$. Затем сбалансированные по условию $\Delta E \geq -0,1$ композиции вариантов сплава оценивали по методу New PHACOMP *Md* [13].

Для фазово-стабильных композиций сплава, определяемых условием $\Delta E \geq -0,1$, рассчитывали физико-химические свойства и структурно-фазовые характеристики по моделям, полученным ранее методом регрессионного анализа [11]. По результатам расчетов выбирали состав сплава, обеспечивающий выполнение заданных условий конструирования. В качестве основного фактора при выборе наиболее перспективного состава сплава был параметр размерного несоответствия периодов кристаллических решеток фаз (γ/γ' -мисфит):

$$\Delta a = \frac{a_\gamma - a_{\gamma'}}{a_\gamma}, \quad (2)$$

где a_γ и $a_{\gamma'}$ – периоды решеток γ -твердого раствора и γ' -фазы.

Для достижения максимальных характеристик длительной прочности в выбранной системе легирования принималось, что перспективный сплав должен иметь величину γ/γ' -мисфита (при $a_\gamma > a_{\gamma'}$) в 2–3 раза большую, чем у монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов III поколения, у которых $\Delta a \approx 0,2\%$ [14].

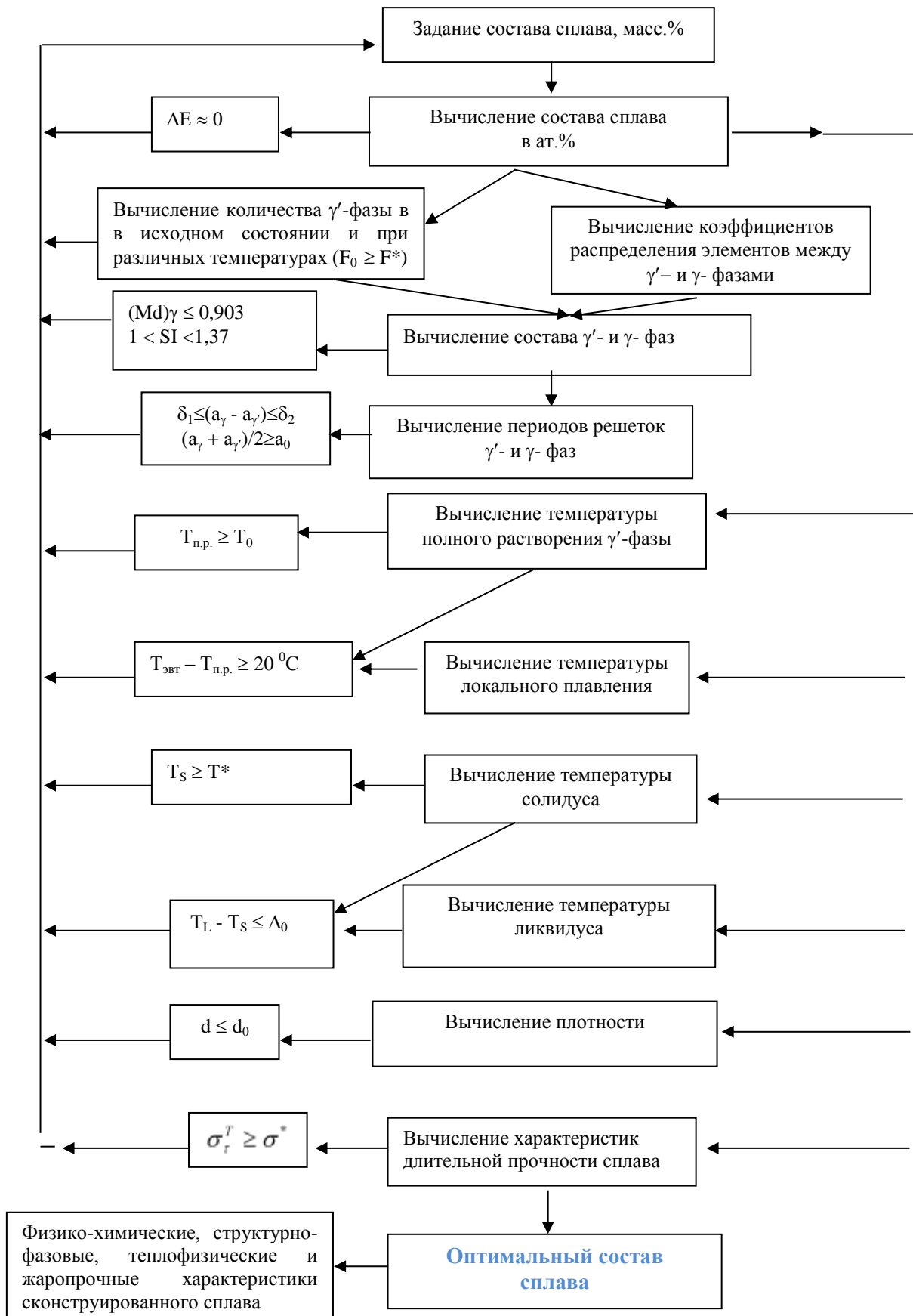


Рисунок 1 - Схема метода компьютерного конструирования жаропрочных никелевых сплавов

Другими факторами, на основе которых выбирали перспективный состав сплава, были температура полного растворения γ' -фазы в γ -твердом растворе (температура γ' -солвуса), объемная доля γ' -фазы, плотность, температура плавления эвтектической (перитектической) γ' -фазы, температуры солидуса и ликвидуса, «окно» термической обработки, отсутствие струйной ликвации (*freckles*) при направленной кристаллизации отливок и др.

С учетом достигнутого расчетным путем максимального значения мисфита 0,5% при 20°C и $a_{\gamma} > a_{\gamma'}$ для экспериментального исследования был выбран состав сплава, получивший марку ВЖМ8. В табл. 1 приведены полученные расчётным путём основные характеристики сконструированного сплава в сравнении с данными эксперимента.

Микроструктура монокристаллов сплава с осевой кристаллографической ориентировкой <001> после литья представлена на рис. 2 а-в. В междендритных областях залегают выделения неравновесной эвтектики $\gamma+\gamma'$ (перитектической γ' -фазы) (рис. 2 а), объёмная доля которых составляет ~3 %. В литом состоянии размер и морфология частиц упрочняющей γ' -фазы существенно различаются в осях дендритов и междендритных областях (рис. 2 б, в), в последних частицы примерно в 10 раз крупнее, чем в осях дендритов первого порядка. Размерная и морфологическая неоднородность частиц γ' -фазы, а также наличие эвтектической (перитектической) γ' -фазы в литой структуре монокристаллов сплава является прямым следствием неравновесных условий направленной кристаллизации и обусловлены микроликвацией легирующих элементов в пределах дендритных ячеек.

Для устранения микроликвации легирующих элементов и формирования оптимальной микроструктуры монокристаллы сплава подвергали термической обработке, включавшей ступенчатую гомогенизацию в интервале температур 1285–1320 °С и двухступенчатое

старение. Микроструктура сплава после полного цикла термической обработки представлена на рис 2 з, д. При высокотемпературной гомогенизации сплава протекают два процесса: вначале растворяется неравновесная эвтектика $\gamma+\gamma'$ (перитектическая γ' -фаза), а затем происходит диффузионное выравнивание химического состава в пределах дендритных ячеек монокристалла. Следствием растворения эвтектики $\gamma'+\gamma$ (перитектической γ' -фазы) является образование в междендритных областях гомогенизационных микропор (рис. 2 в), объемная доля которых в исследуемом сплаве ВЖМ8 не превышает 0,1 %.

Таблица 1 - Свойства сконструированного сплава ВЖМ8 [8]

Показатель свойства	Значения показателя		
	расчёт	эксперимент	
		после литья	после термической обработки
Физические свойства:			
d , г/см ³	9,158	-	9,062
$T_{п.р}$, °С	1324	1298	1290
$T_{эвт}$, °С	1334	1337	-
T_S , °С	1374	1349	1378
T_L , °С	1437	1422	1428
Структурно-фазовые характеристики:			
F_0 (850°С), %	67,9	69,6	79,3
$F_{эвт}$ (850°С), %	3,5	3,3	-
a_γ (20°С), нм	0,3602	0,3607	0,3610
$a_{\gamma'}$ (20°С), нм	0,3584	0,3585	0,3587
Δa (20°С), %	0,5	0,61	0,65
Параметры фазовой стабильности (850°С):			
ΔE	-0,096	-	-0,08
$(Md)_{\gamma}$, эВ	0,903		-
Длительная прочность, МПа:			
σ_{100}^{1000}	320,9	-	325
σ_{1000}^{1000}	225,3		220
Примечание:			
1. d – плотность сплава; $T_{п.р}$ – температура полного растворения γ' -фазы в матричном γ -твердом растворе (γ' -солвус); $T_{эвт}$ – температура плавления эвтектики $\gamma+\gamma'$ (перитектической γ' -фазы); T_S – температура солидуса; T_L – температура ликвидуса; F_0 – количество дисперсной γ' -фазы; $F_{эвт}$ – количество эвтектики $\gamma+\gamma'$ (перитектической γ' -фазы); a_γ – период решетки γ -твердого раствора; $a_{\gamma'}$ – период решетки γ' -фазы; Δa – γ/γ' -мисфит, рассчитанный по формуле (2); ΔE – параметр, рассчитанный по формуле (1); $(Md)_{сплав}$ и $(Md)_\gamma$ – параметры сплава и γ -твердого раствора, рассчитанные по методу New PHACOMP Md [12]; σ_{100}^{1000} и σ_{1000}^{1000} – соответственно 100 и 1000-часовая длительная прочность при температуре 1000°С (для монокристаллов <001>).			

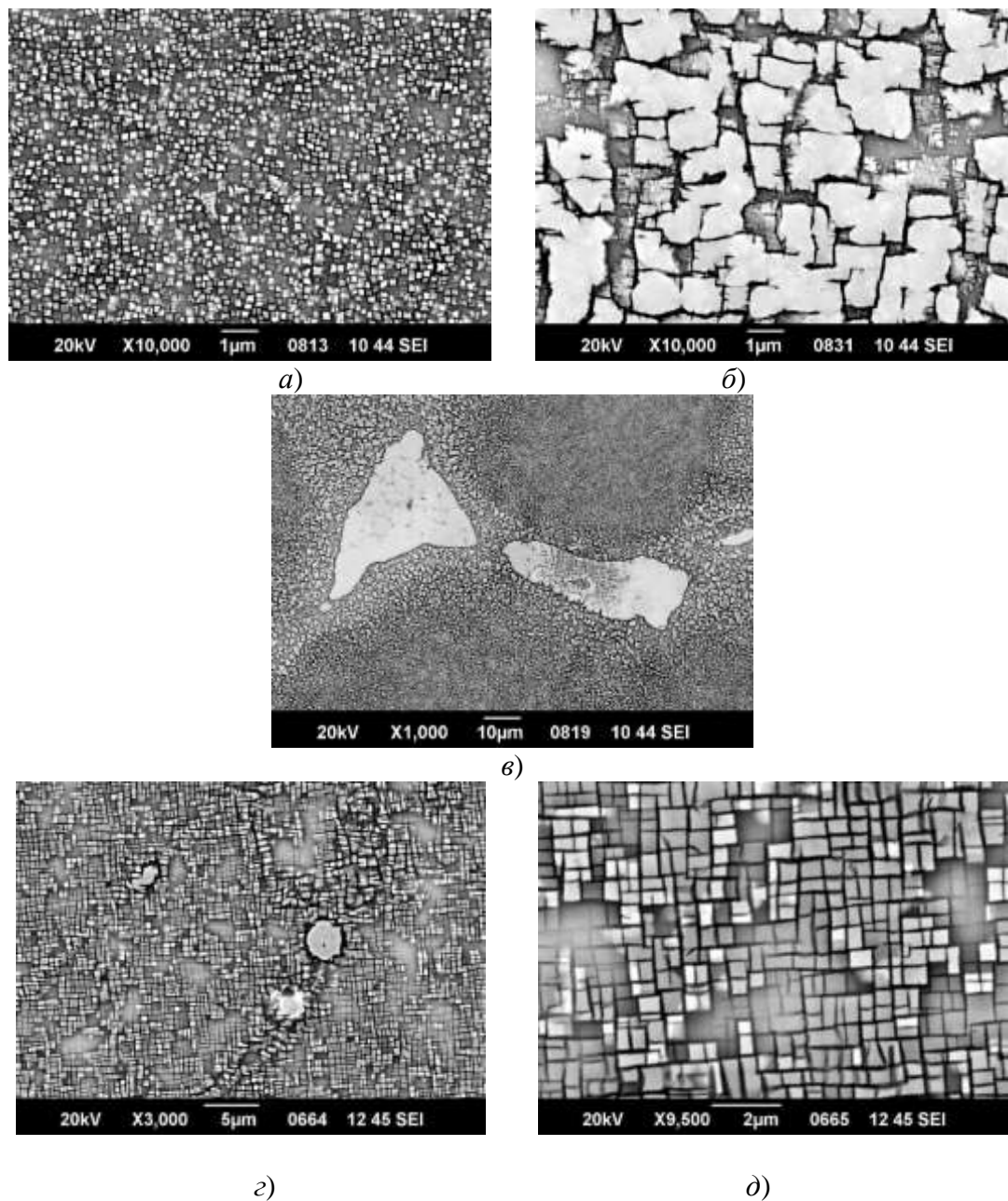


Рисунок 2 - Микроструктура монокристалла сплава ВЖМ8 с ориентацией $\langle 001 \rangle$ (поперечное сечение) после литья (*a-e*) и полного цикла термической обработки (*z, d*):
a, b – морфология и размеры частиц γ' -фазы в центре оси дендрита первого порядка (*a*) и междендритной области (*b*) литого монокристалла
e – выделения эвтектики $\gamma+\gamma'$ (перитектической γ' -фазы) в междендритной области;
z – гомогенизационные микропоры на субгранице в междендритной области;
d – форма и распределение частиц γ' -фазы в γ -матрице термически обработанного монокристалла.

В результате гомогенизации и двухступенчатого старения сегрегация легирующих элементов (за исключением рения, $K_{Re} = -1,3$ и вольфрама $K_W = -1,3$) выровнялась, распределение частиц γ' -фазы в материале осей дендритов и междендритных участках приобретает псевдорегулярный характер, размер частиц составляет 0,4-0,5 мкм, а огранка частиц становится близкой к кубической (рис. 1 д). Кроме того, значительно повысилась температура солидуса монокристаллов сплава (см. табл. 1).

Из анализа данных, представленных в табл. 5, следуют, что сконструированный сплав ВЖМ8 имеет весьма высокий положительный (при $a_\gamma > a_{\gamma'}$) γ/γ' -мисфит в литом и термически обработанном состояниях, соответственно 0,61% и 0,65%. По-видимому, это объясняется преимущественным растворением рения, молибдена и рутения в γ -твёрдом растворе [15]. Поскольку атомные радиусы этих элементов больше, чем у никеля, то их синергическое действие [16] приводит к увеличению периода кристаллической решётки γ -раствора в значительно большей степени, чем γ' -фазы, и тем самым вызывает повышение γ/γ' -мисфита. После полного цикла термической обработки, содержание γ' -фазы в сплаве также повысилось (см. табл. 1).

Механические свойства монокристаллов сплава. В табл. 2 приведены экспериментальные значения статического модуля упругости в интервале температур 20-1150°C, полученные при испытании на растяжение монокристаллов трёх кристаллографических ориентировок $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ из сплава ВЖМ8. Там же для сравнения приведены значения аналогичных характеристик для монокристаллов сплавов IV поколения ВЖМ4 [17] и II третьего поколения CMSX-4 [18]. Представленные в табл. 2 значения модуля упругости для каждой КГО достаточно хорошо согласуются между собой, а также с известными научными литературными данными, полученными для монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов марок ЖС6Ф, ЖС32, ЖС32У, ЖС36 и CMSX-4 [19]. Во всем исследованном

температурном интервале с повышением температуры модуль упругости снижается независимо от КГО. Наибольшим модулем упругости обладают монокристаллы с КГО $\langle 111 \rangle$, а наименьшим – монокристаллы с КГО $\langle 001 \rangle$. Промежуточные значения модуля упругости характерны для монокристаллов с КГО $\langle 011 \rangle$. Существенная анизотропия модуля упругости монокристаллов этих сплавов сохраняется во всех исследованных температурных интервалах.

Таблица 2 - Значение модулей упругости монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов с разной аксиальной КГО [4, 5, 17-19]

Температура испытания, °С	Модуль упругости E , ГПа, сплава								
	ВЖМ8			ВЖМ4			CMSX-4		
	$\langle 001 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 011 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
20	130	235	300	130	233	300	128	226	313
100	-	-	-	127	228	299	-	-	-
200	-	-	-	125	222	289	-	-	-
300	-	-	-	122	215	280	-	-	-
400	-	-	-	118	207	271	-	-	-
500	-	-	-	114	200	261	-	-	-
600	-	-	-	108	192	252	-	-	-
700	113	194	260	103	184	240	-	-	-
800	102	177	250	94	175	233	99	182	257
900	95	161	238	92	-	216	94	174	245
1000	82	137	205	86	-	-	87	164	238
1100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1150	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Сопоставление данных по модулю упругости монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов различных систем легирования показывает, что все они имеют аналогичные температурно-ориентационные зависимости, отличаясь незначительно по величине в пределах одной кристаллографической ориентации и могут быть описаны зависимостями, представленными на рис. 3 [5].

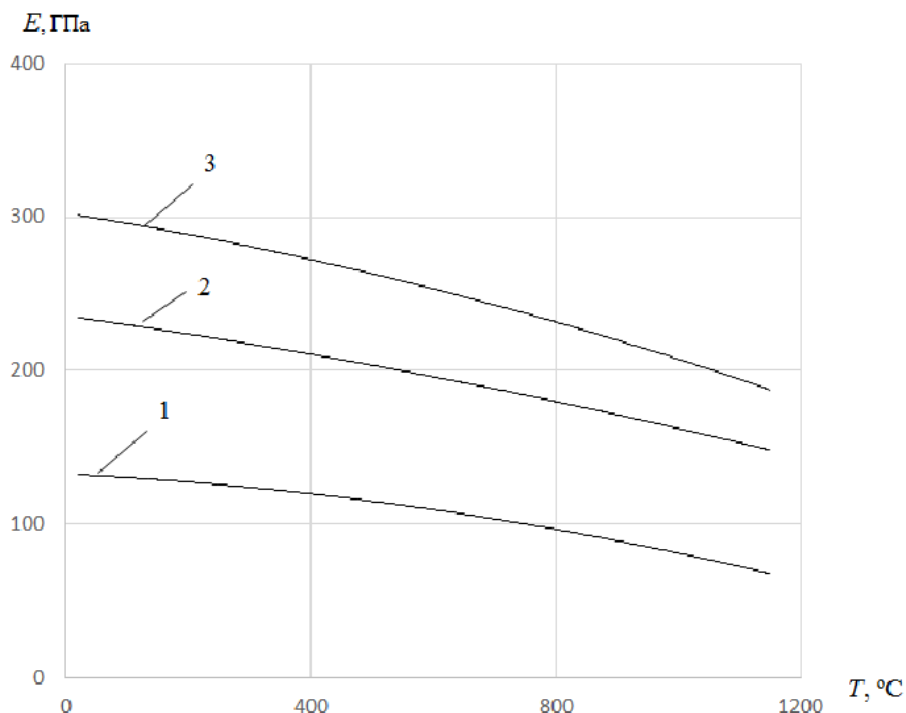
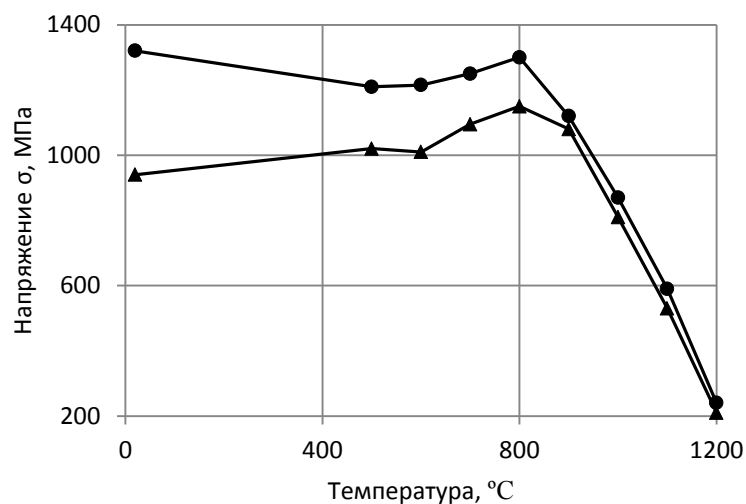
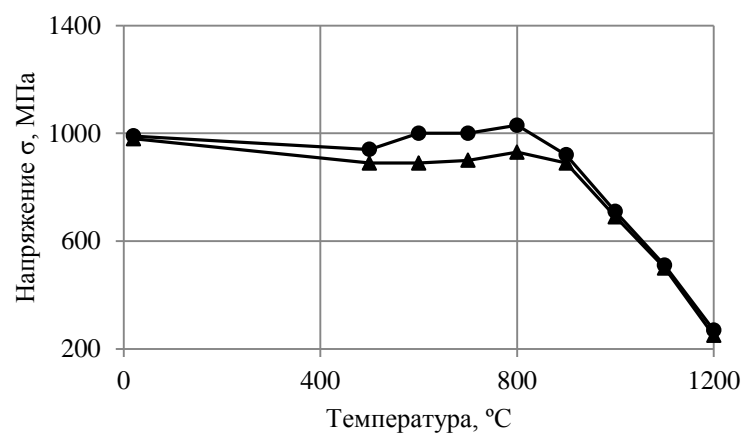


Рисунок 3 - Температурно-ориентационная зависимость модуля упругости монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов с ориентациями $\langle 001 \rangle$ (1), $\langle 011 \rangle$ (2) и $\langle 111 \rangle$ (3)

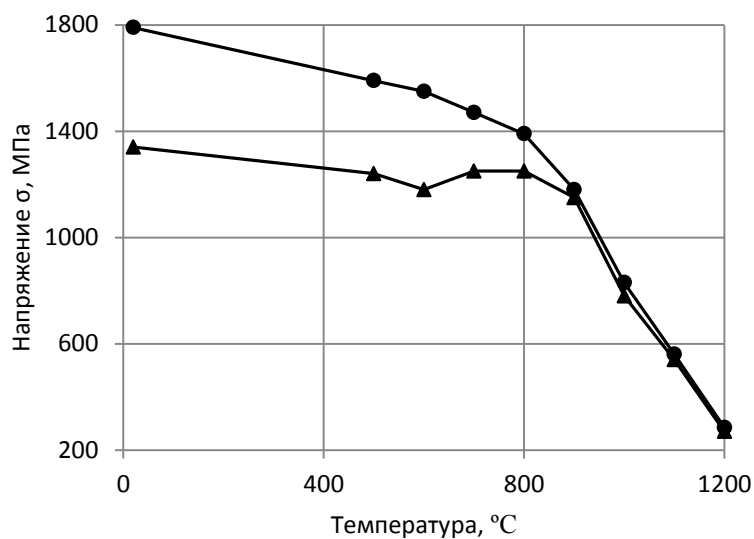
Температурные зависимости средних значений предела прочности σ_b и предела текучести $\sigma_{0,2}$, полученные по результатам испытаний на растяжение, монокристаллов сплава ВЖМ8 трех кристаллографических ориентаций представлены на рис. 4.



а)



б)



в)

Рисунок 4 - Температурно-ориентационные зависимости предела прочности σ_y (●) и предела текучести $\sigma_{0.2}$ (▲) монокристаллов сплава ВЖМ8 с ориентациями $\langle 001 \rangle$ (а), $\langle 011 \rangle$ (б) и $\langle 111 \rangle$ (в)

Как следует из рис. 4, в интервале температур от 20 до 500-600 °С сплав ВЖМ8 с КГО <001> имеет слабо убывающую температурную зависимость σ_b , затем прочность монокристаллов повышается и при 800°С достигает максимума. В отличие от предела прочности для предел текучести сплава ВЖМ8 с КГО <001> в интервале 20-800 °С характерна возрастающая температурная зависимость. При дальнейшем повышении температуры пределы прочности и текучести монокристаллов <001> и <011> сплава ВЖМ8 существенно понижаются. Для монокристаллов сплава ВЖМ8 с КГО <111> характерно практически монотонное снижение пределов прочности и текучести во всем исследованном температурном интервале, что типично для монокристаллов <111> жаропрочных никелевых сплавов [14]. В области температур 20-800 °С монокристаллы с КГО <111> имеют пределы прочности и текучести значительно большие, чем монокристаллы с КГО <001> и <011>, а наименьшими характеристиками кратковременной прочности обладают монокристаллы сплава с ориентацией <011>, т. е. имеет место значительная анизотропия этих прочностных характеристик. При более высоких температурах (>800°С) анизотропия пределов прочности и текучести практически вырождается и все ориентации монокристаллов сплава становятся приблизительно равнопрочными.

В табл. 3 для сравнения приведены пределы текучести $\sigma_{0,2}$ и прочности σ_b монокристаллов с ориентацией <001> сплава ВЖМ8 и других известных жаропрочных никелевых сплавов, относящихся к первому–пятому поколениям [4]. Как отмечено в работах [4], в интервале 20-750°С монокристаллы сплавов IV поколения (МС-NG, TMS-138A, ЕРМ-102, ВЖМ4), легированные 3-4% рутения и 4-6% рения, имеют по сравнению с монокристаллами сплавов II-III поколения (ЖС32, ЖС36, СМСХ-4, ВЖМ1), легированными рением, и первого поколения (ЖС40), не содержащими рений, более низкий предел текучести при более высоком пределе прочности. Однако увеличение содержания рутения в сплавах пятого

поколения до 5-6 % (масс.) привело к повышению предела текучести при низких температурах (<800°C). Наиболее сильно этот эффект проявился в сплаве ВЖМ8 с 6% (масс.) рутения.

Таблица 3 - Кратковременная прочность монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов с КГО <001> [4]

Сплав	$\sigma_{0,2}/\sigma_B$, МПа, при температуре, °С				
	20	400	750	1000	1100
ВЖМ8	940/1320	1000/1230	1120/1280	810/870	530/590
ЖС40	990/1150	-	1100/1250	720/765	405/465
ЖС36	927/1064	-	-	667/844	486/589
ЖС32У	930/1175	-	1055/1100	655/695	415/405
CMSX-4	-	860/950	950/1150	-	-
ВЖМ1	945/1190	-	1010/1250	725/775	550/520
ВЖМ4	865/1220	860/1210	860/1270	705/725	390/430
МС-NG	920/-	870/-	930/-	575/-	380/-
ЕРМ-102	-	-	890/1175	580/835	410/560
TMS-138А	-	830/906	868/1241	-	-
TMS-196	-	929/1195	935/1353	758/1001	370/539
TMS-238	-	925/1373	1041/1348	-	-

Рассчитанные в результате обработки экспериментальных данных значения пределов длительной прочности за 100 и 1000 ч для монокристаллов сплава ВЖМ8 трех кристаллографических ориентаций <001>, <011> и <111> приведены в табл. 4. Согласно этим данным сплав ВЖМ8 с ориентацией <001> по уровню длительной прочности в интервале температур 900-1100°C превосходит жаропрочные сплавы 1...4 поколений и практически не уступает известным зарубежным рений-рутениеосодержащим жаропрочным сплавам 5 поколения (см. табл. 5).

Таблица 4 - Длительная прочность и коэффициенты анизотропии длительной прочности монокристаллов жаропрочного сплава ВЖМ8 [4, 5]

T, °С	$\sigma_{100}^{<hkl>}$, МПа			$K_{100}^{<011>}$	$K_{100}^{<111>}$	$\sigma_{1000}^{<hkl>}$, МПа			$K_{1000}^{<011>}$	$K_{1000}^{<111>}$
	<001>	<011>	<111>			<001>	<011>	<111>		
900	580	435	640	0,75	1,10	380	360	365	0,95	0,96
1000	320	300	415	0,94	1,30	200	220	220	1,10	1,10
1100	185	200	215	1,08	1,16	135	130	150	0,96	1,11

Таблица 5 - Особенности легирования и длительная отечественных и зарубежных монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов [4]

Сплав	Содержание элементов, %		Длительная прочность, МПа, при температуре, °С			Плотность, г/см ³
	Re	Ru	900	1000	1100	
CMSX-2	-	-	425/280	220/140	120/80*	8,56
ЖС40	-	-	440/315	240/165	140/80	8,84
CMSX-4	3,0	-	520/360	260/165	140/-	8,70
ЖС36	2,0	-	485/350	255/160	140/85	8,72
ВЖМ5	3,75	-	525/430*	275/210*	150/115*	8,79
CMSX-10	6,0	-	530/400	290/185	150/-	9,05
ВЖМ1	9,0	-	585/450	330/215	165/95	9,09
NC-NG	4,0	4,0	475/360	275/190	145/95	8,75
TMS-138	5,0	2,0	410/345	290/220	170/95	8,95
ЕРМ-102	5,95	3,0	503/385	325/200	160/97	9,20
ВЖМ4	6,0	4,0	575/410	305/200	170/120	8,87
TMS-162	4,9	6,0	565/425	320/220	180/130	-
TMS-196	6,4	5,0	590/430	320/200	210/135	9,01
ВЖМ6	6,3	5,0	595/435	315/220	180/130	8,92
ВЖМ8	6,3	6,0	620/400	320/200	185/135	9,08

Примечания: В числителе – за 100 ч, в знаменателе – за 1000 ч (для сплавов CMSX-2 и ВЖМ5 в знаменателе – за 500 ч). Для сплавов CMSX-2, CMSX-4, CMSX-10, NC-NG, TMS-138, ЕРМ-102, TMS-162, TMS-196 приведены оценки длительной прочности, полученные обработкой с использованием параметрического уравнения Ларсона-Миллера соответствующих частных значений времени до разрушения при различных температурах и напряжениях, взятых из литературных источников.

Для оценки анизотропии длительной прочности монокристаллов сплава использовали коэффициенты анизотропии $K_{\tau}^{<hkl>}$, представленные в табл. 4, которые рассчитывали по формуле [20]:

$$K_{\tau}^{<hkl>} = \frac{\sigma_{\tau}^{<hkl>}}{\sigma_{\tau}^{<001>}}, \quad (3)$$

где $\sigma_{\tau}^{<hkl>}$ и $\sigma_{\tau}^{<001>}$ – пределы длительной прочности монокристалла с ориентацией растягивающей силы в направлениях соответственно $<hkl>$ и $<001>$ за время τ .

Как следует из табл. 4, коэффициенты анизотропии являются немонотонными функциями температуры с максимумами. При температурах 900 и 1000°С длительная прочность монокристаллов сплава ВЖМ8 с ориентацией $<011>$ меньше, чем у монокристаллов с ориентацией $<001>$ и $K_{100}^{<011>} < 1$. Однако при температуре 1100°С коэффициенты анизотропии

$K_{100}^{<011>} > 1$ и $K_{1000}^{<011>} \approx 1$, т.е. монокристаллы с ориентацией $<011>$ разупрочняются медленнее в процессе длительных испытаний при высоких температурах и их жаропрочность равна или выше, чем у монокристаллов с ориентацией $<001>$. Наибольшую длительную прочность имеют монокристаллы сплава ВЖМ8 с ориентацией $<111>$ и значения $K_{\tau}^{<111>}$ характеризуют максимальную степень анизотропии длительной прочности в интервале температур 900-1100°C и долговечностей до 1000 ч.

Исследования длительной прочности монокристаллов других жаропрочных никелевых сплавов показали, что они имеют примерно аналогичные температурно-временные зависимости анизотропии длительной прочности, которая обусловлена особенностями эволюции γ/γ' -микроструктуры монокристаллов при длительном воздействии температуры и напряжений, а именно формированием и деградацией «рафт-структуры» монокристаллов разных ориентаций [14, 17, 20].

Таким образом, представленные результаты исследований монокристаллов рений-рутенийсодержащего жаропрочного никелевого сплава ВЖМ8 подтверждают основные направления современного развития высокотемпературных жаропрочных никелевых сплавов для монокристаллических лопаток газовых турбин, включающие:

- разработку специально легированных монокристаллических сплавов повышенной фазовой стабильности;
- легирование монокристаллических сплавов Re и Ru с целью повышения уровня рабочих температур и ресурса.

В настоящее время во ФГУП «ВИАМ» и проводятся исследования монокристаллов разработанного нового перспективного высокотемпературного жаропрочного никелевого сплава на рабочие температуры до 1200°C.

Монокристаллические жаропрочные интерметаллидные сплавы на никелевой основе

Конструирование сплавов. С целью достижения максимальных характеристик высокотемпературной прочности, жаропрочности и приемлемой плотности конструирование интерметаллидных сплавов осуществляли на базе никелевой системы Ni–Al–Cr–Mo–W–Ta–Co–Re, сведя к минимуму сбалансированное суммарное содержание тяжелых тугоплавких (Re, Mo, Ta, W) металлов [6-8]. Также Nb, Hf не рассматривались, как легирующие элементы интерметаллидных сплавов, так как они в наибольшей степени снижают их температуру плавления [21]. При этом принимали во внимание ранее установленные корреляции между параметрами кристаллических решеток γ - и γ' - фаз, с одной стороны, и пределом текучести при комнатной температуре и пределом прочности при 1200°C интерметаллидных ($\gamma'+\gamma$)-сплавов, с другой стороны, согласно которым сплавы с более высокими параметрами решеток фаз имеют большие значения характеристик прочности; из легирующих элементов Cr, Mo, W, Ta последний в наибольшей степени повышает период решетки γ - и γ' - фаз [22].

При конструировании интерметаллидных сплавов были выбраны следующие основные условия:

- объемное содержание γ' -фазы в сплаве ≥ 85 %;
- плотность $\leq 8,3$ г/см³;
- температура плавления ≥ 1330 °C;
- параметр кристаллической решетки γ' -фазы $\geq 0,358$ нм;
- длительная прочность $\sigma_{100}^{1000} \geq 170$ МПа;
- приемлемая фазовая стабильность сплава, $\Delta E = \pm 0,04$.

Алгоритм конструирования монокристаллических жаропрочных интерметаллидных сплавов, который был таким же, как и монокристаллического жаропрочного никелевого сплава, рассмотрим на примере конструирования сплава ВИНЗ.

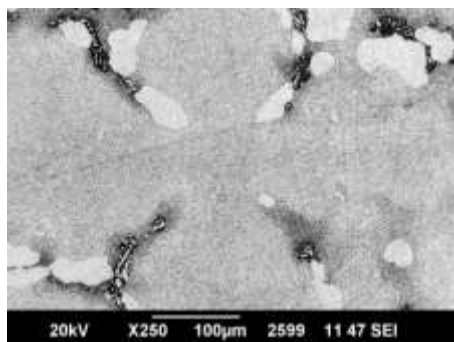
В выбранной никелевой системе легирования Ni–Al–Cr–Mo–W–Ta–Co–Re задаваемые концентрации каждого из семи легирующих элементов разбивали на два уровня (минимальный и максимальный) и составляли матрицу планирования ПФЭ типа 2^n+1 (где $n=7$) для семи переменных факторов (легирующие элементы Al, Cr, Mo W, Ta, Co, Re). Далее в компьютерном эксперименте проводили оценку сбалансированности химических составов всех 2^n+1 вариантов сплава по формуле (1). Химический состав интерметаллидного сплава считали сбалансированным (т. е. сплав состоял только из γ' - и γ - фаз), если для него выполнялось условие $\Delta E = \pm 0,04$.

С учетом достигнутого расчетным путем заданных условий конструирования для экспериментального исследования был выбран состав интерметаллидного сплава на никелевой основе, получивший марку ВИНЗ. В табл. 6 приведены полученные расчетным путём основные характеристики сконструированного сплава в сравнении с данными эксперимента.

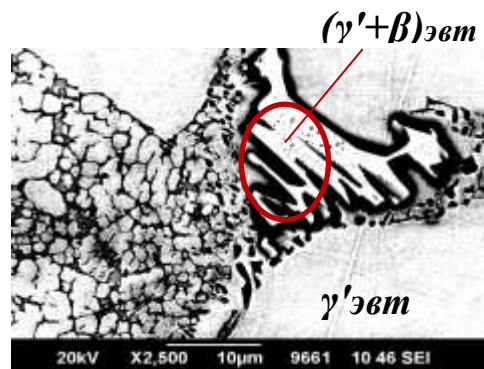
Таблица 6 - Свойства сконструированного сплава ВИНЗ [7]

Показатель свойства	Значения показателя		
	расчёт	эксперимент	
		после литья	после термической обработки
Физические свойства: d , г/см ³ $T_{пл.}$, °C	8,25 1333	- 1337	8,247 -
Структурно-фазовые характеристики: F_0 (850°C), % a_{γ} (20°C), нм	89,1 0,35806	96 -	- 0,35819
Параметры фазовой стабильности (850°C): ΔE	-0,022	-	-0,03
Длительная прочность, МПа: σ_{100}^{1000}	167	-	160
Примечание: σ_{100}^{1000} – 100-часовая длительная прочность при температуре 1000°C для монокристаллов <001>.			

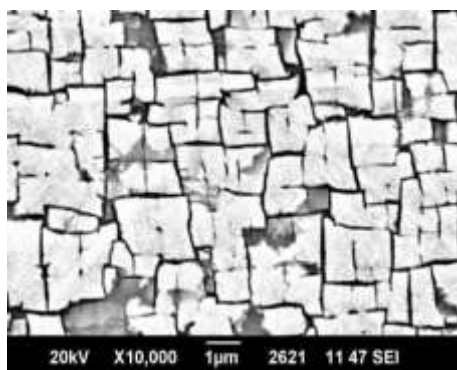
Микроструктура монокристаллов интерметаллидного сплава ВИНЗ с осевой кристаллографической ориентировкой $\langle 001 \rangle$ после литья и термической обработки (изотермический отжиг в интервале 1260-1300°C) температуре представлена на рис. 5. Полученные монокристаллы после литья и термической обработки имели хорошо выраженную дендритно-ячеистую структуру, характерную для литых монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов с ориентацией $\langle 001 \rangle$. Структура сплава состоит из матричной γ -фазы – никелевый γ -твердый раствор и выделений γ' -фазы на основе интерметаллического соединения Ni_3Al . Выделения фазы γ' в структуре сплава ВИНЗ представлены дисперсными частицами, расположенными в ветвях γ -дендритов первого и второго порядков, образовавшихся при распаде γ -твердого раствора в процессе охлаждения от температуры ниже γ' -солвуса ($\sim 1300^\circ\text{C}$), и крупными частицами эвтектического (перитектического) происхождения, залегающими между ветвями дендритов (рис. 5 а, б, д, е).



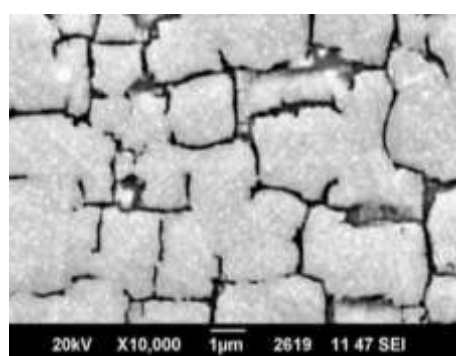
а)



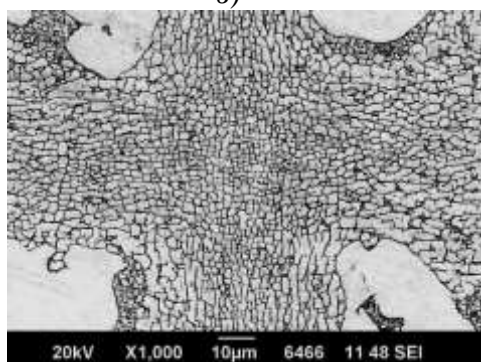
б)



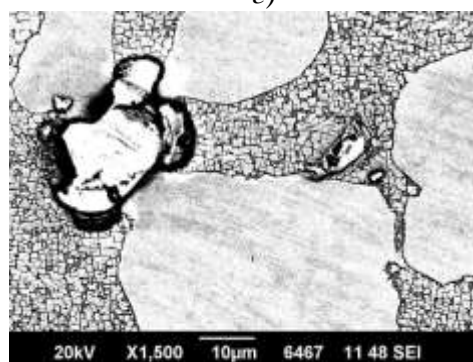
в)



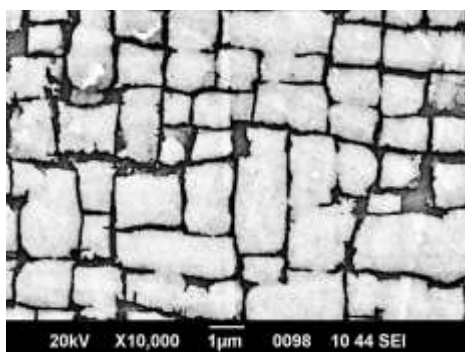
г)



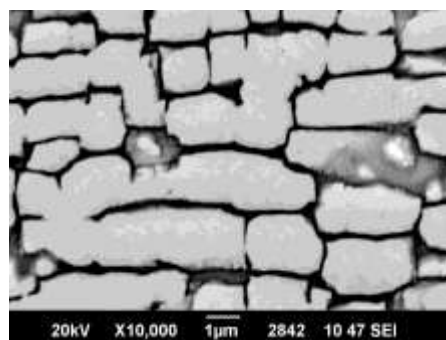
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 5 - Микроструктура монокристалла сплава ВИНЗ с ориентацией $\langle 001 \rangle$ (поперечное сечение) после литья (а-г) и термической обработки:

а, д – дендритно-ячеистая микроструктура; б, е – выделения эвтектических γ' - и β -фаз и микропора в междендритной области; в, г, ж, з – морфология и размеры частиц γ' -фазы в центре осей дендритов первого порядка (в, ж) и второго порядка (г, з) монокристалла

По результатам количественной обработки данных рентгеновской дифрактометрии установлено, что объемная доля γ' -фазы, включающей ее дисперсные и эвтектические выделения, в сплаве ВИНЗ при комнатной температуре составляет около 96% [8].

Как видно из рис. 5 б, в междендритной области вблизи эвтектических (перитектических) выделений γ' -фазы наблюдаются выделения эвтектики ($\gamma'+\beta$), которые растворяются при термической обработке. Следствием их растворения является образование гомогенизационных микропор (рис. 5 е).

Размер и морфология дисперсных частиц γ' -фазы существенно различаются в дендритах первого и второго порядков (рис. 5 в, г, ж, з). В осях дендритов первого порядка они имеют форму кубоидов или параллелепипедов со средним размером 1-2 мкм, разделенными прослойками γ -твердый раствора толщиной $\sim 0,05$ мкм (рис. 5 в, ж). В ветвях дендритов второго порядка частицы γ' -фазы крупнее, чем в осях дендритов первого порядка: после литья они имеют форму крупных (до 5 мкм) глобулей, а после термической обработки – форму пластин, большие грани которых ориентированы вдоль осей дендритов второго порядка (рис. 5 г, з). Можно предположить, что также как и в монокристаллах жаропрочных никелевых сплавов], формирование пластинчатой γ' -фазы в структуре γ -дендритов второго порядка в процессе изотермического отжига монокристаллов интерметаллидного сплава ВИНЗ свидетельствует о наличие остаточных термических напряжений в дендритной структуре этого сплава.

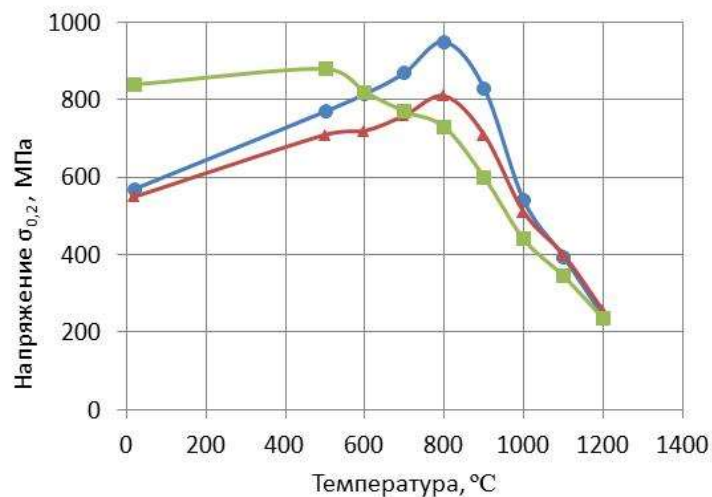
Механические свойства монокристаллов сплава. В табл. 7 приведены экспериментальные значения статического модуля упругости в интервале температур 20-1150°C, полученные при испытании на растяжение монокристаллов трёх кристаллографических ориентировок $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ из сплава ВИНЗ. Там же для сравнения приведены значения аналогичных характеристик для монокристаллов ренийсодержащих интерметаллидных сплавов ВИН2 и ВИН4, являющихся аналогами сплава

ВИНЗ. Видно, что модули упругости монокристаллов интерметаллидных сплавов (также как и никелевых сплавов, табл. 2) различных систем легирования имеют аналогичные температурно-ориентационные зависимости, отличаясь незначительно по величине в пределах одной кристаллографической ориентации.

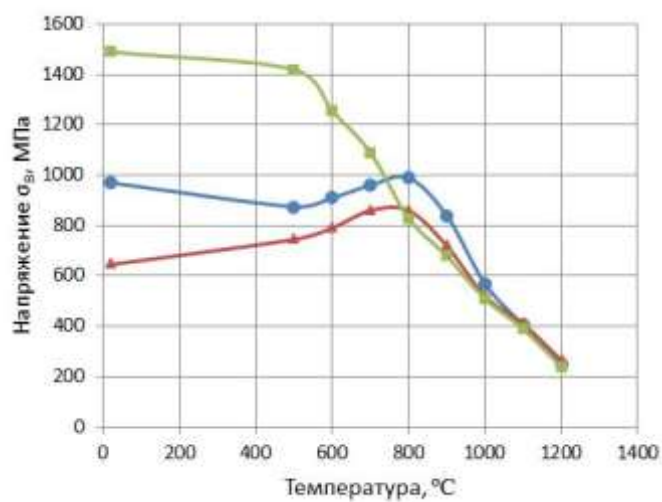
Таблица 7 - Значение модулей упругости монокристаллов жаропрочных интерметаллидных сплавов на никелевой основе с разной аксиальной КГО [4, 6, 7]

Температура испытания, °С	Модуль упругости E , ГПа, сплава				
	ВИН2	ВИНЗ			ВИН4
	<111>	<001>	<011>	<111>	<001>
20	308	138	222	288	130
700	-	103	171	234	-
800	245	97	165	211	97
900	232	87	157	190	91
1000	213	74	143	167	84

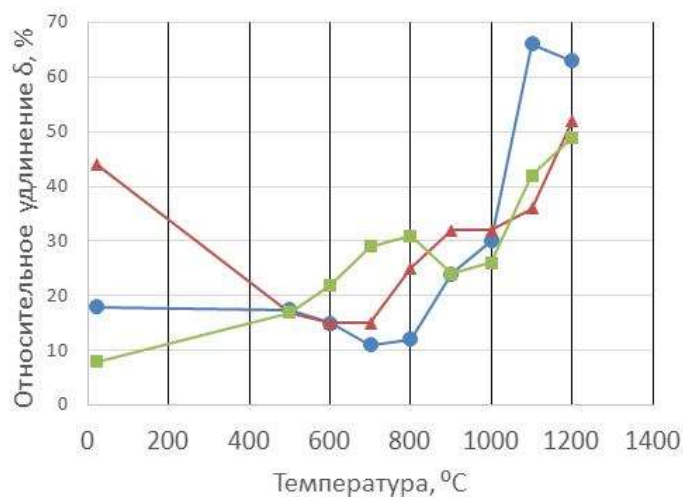
Температурные зависимости предела текучести и предела прочности монокристаллов сплавов ВИНЗ. ВИН2 и ВИН4 трех исследованных ориентаций представлены на рис. 6. При повышении температуры выше 20°С наблюдается возрастание предела текучести монокристаллов с КГО <001> и <011> и предела прочности монокристалла с КГО <011> до максимальных значений при пиковой температуре 800°С, выше которой происходит разупрочнение сплава. Предел прочности монокристалла с КГО <001> уменьшается при повышении температуры от 20 до 500°С, далее $\sigma_{0,2}$ возрастает до максимальных значений при пиковой температуре 800°С, выше которой происходит разупрочнение сплава. Подобное изменение характеристик σ_B и $\sigma_{0,2}$ двухфазных монокристаллов жаропрочных интерметаллидных сплавов на никелевой основе, содержащих до 90% γ' -фазы при повышенных температурах объясняется аномальной температурной зависимостью предела текучести интерметаллидной γ' -фазы [14].



а)



б)



в)

Рисунок 6 - Температурно-ориентационные зависимости предела текучести $\sigma_{0.2}$ (а), предела прочности σ_b (б) и относительного удлинения (в) монокристаллов сплава ВИНЗ с ориентациями $\langle 001 \rangle$ (●), $\langle 011 \rangle$ (▲) и $\langle 111 \rangle$ (■)

В интервале 20–500°C монокристаллы с КГО <011> и <111> имеют слабую температурную зависимость $\sigma_{\text{в}}$ и $\sigma_{0,2}$. Что касается монокристаллов с КГО <111>, то для них характерно монотонное снижение предела прочности во всем исследованном температурном интервале. Следует отметить, что до пиковой температуры 800°C имеет место значительная анизотропия пределов прочности и текучести монокристаллов, тогда как выше этой температуры анизотропия практически вырождается.

Температурные зависимости удлинения монокристаллов трех ориентаций сплава ВИНЗ представлены на рис. 6 в. С повышением температуры эта характеристика для монокристалла с КГО <011> снижается до минимальных значений при пиковой температуре 700°C. В интервале 20–700°C монокристаллы с КГО <001> и <111> имеют слабую температурную зависимость. Выше температуры 800°C наблюдается существенное повышение характеристики удлинения монокристаллов сплава ВИНЗ трех ориентировок.

В табл. 8 представлены особенности легирования и показатели основных механических свойств монокристаллических интерметаллидных сплавов ВИНЗ, ВИН2 и ВИН4. С использованием данных по длительной прочности (табл. 8) проведены оценки степени анизотропии длительной прочности сплава ВИНЗ, представленные в табл. 9.

Таблица 8 - Особенности легирования и показатели механических свойств монокристаллических жаропрочных интерметаллидных сплавов

Сплав	Содержание элементов, % масс.		Плотность г/см ³	Т, °С	Длительная прочность, МПа, на базах 100 и 500 ч		Кратковременные механические свойства, МПа		
	Ta	Re			100	500	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ВИН3 с КГО <001>/<111>	6,0	0,3	8,25	20	-	-	810/1490	550/840	23/8
				900	330/395	225/295	910/680	915/600	31/24
				1000	160/265	110/150	650/510	645/440	38/26
				1100	85/110	60/75	490/390	480/440	53/42
				1200	50/60	35/40	290/240	280/235	44/49
ВИН2 с КГО <111>	1,0	2,3	8,09	20	-	-	1540	705	15
				900	400	310	780	640	27
				1000	-	-	565	475	26
				1100	130	110	415	375	30
				1200	50	35	200	190	26
ВИН4 с КГО <001>	3,1	1,4	8,13	20	-	-	1355	700	14,5
				900	280	190	820	810	31
				1000	-	-	555	545	28
				1100	65	45	395	375	28
				1200	42	25	280	255	10

Таблица 9 - Коэффициенты анизотропия длительной прочности интерметаллидного сплава ВИН3

Т, °С	900	1000	1100	1200
$K_{100}^{<111>}$	1,2	1,7	1,3	1,2
$K_{500}^{<111>}$	1,3	1,4	1,2	1,1

Как видно из табл. 8 и 9, в температурном интервале 900–1200°С длительная прочность монокристаллов с КГО <111> больше, чем у монокристаллов с КГО <001> и коэффициенты $K_{100}^{<111>}$ и $K_{500}^{<111>}$ больше 1. Как и для монокристаллов жаропрочных никелевых сплавов коэффициенты анизотропии длительной прочности монокристаллов интерметаллидного сплава являются немонотонными функциями температуры с максимумами. С повышением температуры и базы испытаний коэффициенты анизотропии снижаются.

Из представленных в табл. 8 данных следует, исследованная группа интерметаллидных сплавов имеет достаточно высокие характеристики кратковременной и длительной прочности, позволяющие использовать эти материалы для изготовления турбинных сопловых лопаток, работающих длительно в условиях предельно высоких рабочих температур.

Выводы

Применение разработанных во ФГУП «ВИАМ» новых монокристаллических рений-рутенийсодержащих жаропрочных никелевых и ренийсодержащих интерметаллидных сплавов (ВЖМ8, ВИН2, ВИН3, ВИН4) позволяют создать турбинные лопатки с рекордно высокими характеристиками жаропрочности, ресурса и температурной работоспособности.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С.3–33.
2. Оспенникова О.Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С.19–35.
3. Harada H. Development of Superalloys for 1700°C ultra-efficient gas turbines //In: Proceedings 9th Liege Conference «Materials for Advanced Power Engineering 2010». – Belgium: University of Liège. 2010. P.604–614.
4. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никелевые сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1 (34). С.34–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103.

5. Петрушин Н.В., Елютин Е.С., Висик Е.М., Голынец С.А. Разработка монокристаллического жаропрочного никелевого сплава V поколения // Металлы. 2017. № 6. С.38–51.
6. Базылева О.А., Аргинбаева Э.Г., Туренко Е.Ю. Высокотемпературные интерметаллидные сплавы для деталей ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2013. № 3. С.26–31.
7. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В. Новый монокристаллический интерметаллидный жаропрочный сплав на основе γ' -фазы для лопаток ГТД // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С.34–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-34-40.
8. Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Тренинков И.А., Тимофеева О.Б. Фазовые и структурные превращения в жаропрочном интерметаллидном сплаве на основе никеля // Вопросы материаловедения. 2015. №3 (83). С.69–79.
9. Толораия В.Н., Каблов Е.Н., Демонис И.М. Технология получения монокристаллических отливок турбинных лопаток ГТД заданной кристаллографической ориентации из ренийсодержащих жаропрочных сплавов // В сб.: Авиационные материалы и технологии. Высокотемпературные жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток. М.: ВИАМ, 2004. С.107–118.
10. Ножницкий Ю.А., Голубовский Е.Р. Обеспечение прочностной надежности монокристаллических рабочих лопаток высокотемпературных турбин перспективных ГТД // Научные идеи С.Т. Кишкина и современное материаловедение: тр. междунар. научн.-техн. конф. М.: ВИАМ. 2006. С.65–71.
11. Каблов Е.Н., Петрушин Н.В. Компьютерный метод конструирования литейных жаропрочных никелевых сплавов // Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С.Т. Кишкина. М.: Наука, 2006. С.56–78.

12. Самойлов А.И., Морозова Г.И., Кривко А.И., Афоничева О.С. Аналитический метод оптимизации легирования жаропрочных никелевых сплавов //Материаловедение. 2000. №2. С.14–17.
13. Morinaga M., Murata Y., Yukawa H. Recent progress in molecular orbital approach to alloy design //Materials Science Forum. 2004, V. 449-452. P. 37–42.
14. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качанов Е.Б., Толораия В.Н., Гаврилин О.С. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. М.: Машиностроение, 1997. 336 с.
15. Sluytman J.S.V., Fontaine A.L., Cairney J.M., Pollock T.M. Elemental partitioning of platinum group metal containing Ni-base superalloys using electron microprobe analysis and atom probe tomography // Acta Materialia. 2010. V. 58. P.1952–1962.
16. Chen K., Zhao L.R., Tse John S. Synergetic effect of Re and Ru on γ/γ' interface strengthening of Ni-base single crystal superalloys //Materials Science and Engineering A. 2003. V. 360. P.197–201.
17. Светлов И.Л., Петрушин Н.В., Голубовский Е.Р., Хвацкий К.К., Щеголев Д.В., Елютин Е.С. Механические свойства монокристаллов никелевого жаропрочного сплава, содержащего рений и рутений //Деформация и разрушение материалов. 2008. №11. С.26–35.
18. Fährmann M., Hermann W., Fährmann E., Boegli A., Pollock T.M., Sockel H.G. Determination of matrix and precipitate elastic constants in $(\gamma-\gamma')$ Ni-base model alloys, and their relevance to rafting //Material Science Engineering A. 1999. V. 260. Is. 1-2. P.212–221.
19. Петрушин Н.В., Висик Е.М., Горбовец М.А., Назаркин Р.М. Структурно-фазовые характеристики и механические свойства монокристаллов жаропрочных никелевых ренийсодержащих сплавов с интерметаллидно-карбидным упрочнением //Металлы. 2016. №4. С.57–70.

20. Голубовский Е.Р., Светлов И.Л. Температурно-временная зависимость анизотропии длительной прочности монокристаллов ЖНС // Проблемы прочности. 2002. №2. С. 5–19.

21. Петрушин Н.В., Елютин Е.С. Влияние легирования на температуру плавления интерметаллида Ni₃Al // Вопросы материаловедения. 2017. №1 (89). С.75–83.

22. Петрушин Н.В., Чабина Е.Б., Назаркин Р.М. Конструирование жаропрочных интерметаллидных сплавов на основе γ' -фазы с высокой температурой плавления. Ч. 1 // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. №2 (680). С.32–38.

УДК 621.7

IN-SITU синтез сплава системы Ni-Ti прямым лазерным выращиванием из элементных порошков

Игошин С.Д.; Масайло Д.В. к.т.н.; Орлов А.В.; Попович А.А., проф.

sergei.igosshin@gmail.com

dmasaylo@gmail.com

orlov_alexey88@mail.ru

popovicha@mail.ru

ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Аннотация:

В работе исследуется возможность изготовления сплава NiTi методами аддитивного производства из элементных порошков, а именно прямым лазерным выращиванием. Проведено материаловедческое исследование изготовленных образцов в виде трубок из порошковых смесей различного состава.

Ключевые слова:

аддитивные технологии, лазерная наплавка, порошковая металлургия, автоматизированное производство, нитинол

1. Введение

Функциональный материал нитинол (NiTi) обладает уникальными свойствами эффекта памяти формы, который потенциально может получить широкое применение в большинстве бытовых устройствах и механизмов. Сегодня применяют этот материал только в отраслях с высокой рентабельностью и, там, где эффект памяти не заменить другим аналогом. Типичный пример - ортодонтические дуги выпрямление прикуса в стоматологии, протезирование или самофиксирующиеся втулки в авиастроении, механическая тепловая сигнализация. Из-за высокой трудоемкости получения этого материала, а следовательно, и его высокой стоимости, повсеместное внедрение на данный момент недоступно

Основной коммерческий способ получения сплава, состоит из следующих технологических процессов [1]:

1. вакуумно-дуговая плавка для получения хорошо перемешанного сплава;
2. вакуумная индукционная переплавка для уменьшения содержания примесей;
3. литье с последующей горячей или холодной обработкой для получения равномерной структуры;
4. промежуточный отжиг и вырезание формы изделия электроэрозионной или лазерной резкой;
5. окончательная деформация изделия и термообработка с заневоливанием изделия для «запоминания» формы.

Материал нитинол был получен довольно давно. В 1959 году Уильям Бюлер вместе с Фредериком Вангом обнаружили эффект памяти формы у сплава на основе никеля и титана [2]. Но изучением методов синтеза этого материала и попыткой создать более оптимальные способы его получения разрабатываются до сих пор.

Существуют современные исследования экспериментальных методов получения сплава нитинола с целью удешевить процесс синтеза или сократить технологическую цепочку, чтобы расширить его области применения. Некоторые примеры методов получения нитинола, отличных от вакуумно-дуговой плавки реализованы следующими методами:

- горячее изостатическое прессование (ГИП) [3]
- литье металлов под давлением [4]
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [5] и др.

В работе был предложен метод лазерной наплавки из элементных порошков никеля и титана для синтеза сплава NiTi. Данный подход позволяет объединить процесс плавки материала и формообразования [6–8]. В известных работах синтеза нитинола на оборудовании аддитивного выращивания используются герметичные камеры с инертной средой [9,10]. В этой работе синтез осуществляется в условиях потока инертного газа (аргона) непосредственно в области переплавления.

Как известно на проявление эффекта памяти формы влияют мартенситные превращения двух видов — прямое и обратное. Каждое из которых проявляется в своем температурном интервале. Температуры мартенситных превращений определяется химическим составом и чистотой. Поэтому даже небольшие изменения химического состава ведут к сдвигу этих температур [11]. Необходимо тщательно подбирать соотношения исходных элементных порошков, чтобы получить нужный диапазон свойств.

Основной задачей работы является определение степени диффузии компонентов в образце шириной в один трек, изучение химического, фазового состава, структуры, а также воздействие термической обработки.

Особенности синтеза сплава NiTi методом наплавки заключается в следующем: лазер обеспечивает расплавление попавших в зону плавления элементов, и ее относительно медленная скорость охлаждения, что должно

обеспечить гомогенность синтезированного сплава. Схема процесса выращивания объема материала в том числе и при выращивании из элементных порошков представлена на рис. 1. Смесь из элементных порошков Ni и Ti поступает в каналы подачи порошка.



Рисунок 1 - Схема процесса выращивания образца методом лазерной наплавки

2. Методология и эксперимент

Синтез и изготовление образцов NiTi по технологии лазерной наплавки осуществлялся на установке, разработанной в СПбПУ, схема которой представлена на рис. 2. Основные компоненты установки: волоконный лазер iPG LS-3, порошок питатель PF 2/2, наплавочная голова KUKA MWO-1 и робот Fanuc M20i.

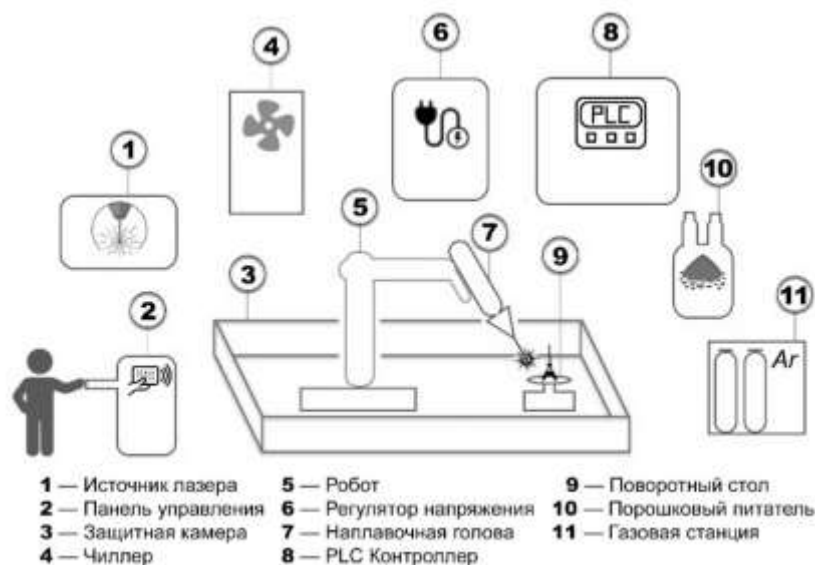


Рисунок 2 - Компоненты установки для синтеза NiTi лазерной наплавкой

В качестве исходных компонентов для изготовления смеси использован сферический порошок титана марки BT1-0 с гранулометрическим составом 45-100 мкм и несферический порошок никеля с гранулометрическим составом 5-30 мкм. Перемешивание порошков осуществлялось механическим способом.

По результатам проведения теоретического исследования было выбрано и изготовлено три типа смеси с различным соотношением компонентов, представленных в табл. 1.

Таблица 1 - Состав смесей для синтеза NiTi

Тип смеси	Доля компонентов смеси (массовые %)
Смесь №1	57% Ni, 43% Ti
Смесь №2	51% Ni, 49% Ti
Смесь №3	44% Ni, 51% Ti, 5% Cu

Выращивание производилось в закрытой негерметичной камере заполняемой аргоном. Часть изготовленных образцов подвергалась термической обработке - гомогенизационный отжиг в вакуумной печи в среде аргона при нагреве 900 °С, время выдержки 1 час.

Исследование структуры проводилось на подготовленных шлифах после механической шлифовки и полировки. Химическое травление производилось в растворе 10 мл HF, 20 мл HNO₃, 30 мл H₂O. Химический анализ проводился на электронном микроскопе SEM Tescan Mira 3 с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance в диапазоне углов от 20⁰ до 100⁰ с шагом 0,02 и выдержкой 2 с. на каждом шаге. Количественный фазовый анализ проводился с использованием ПО TOPAS5. Измерение твёрдости на шлифах осуществлялось методом Викерса

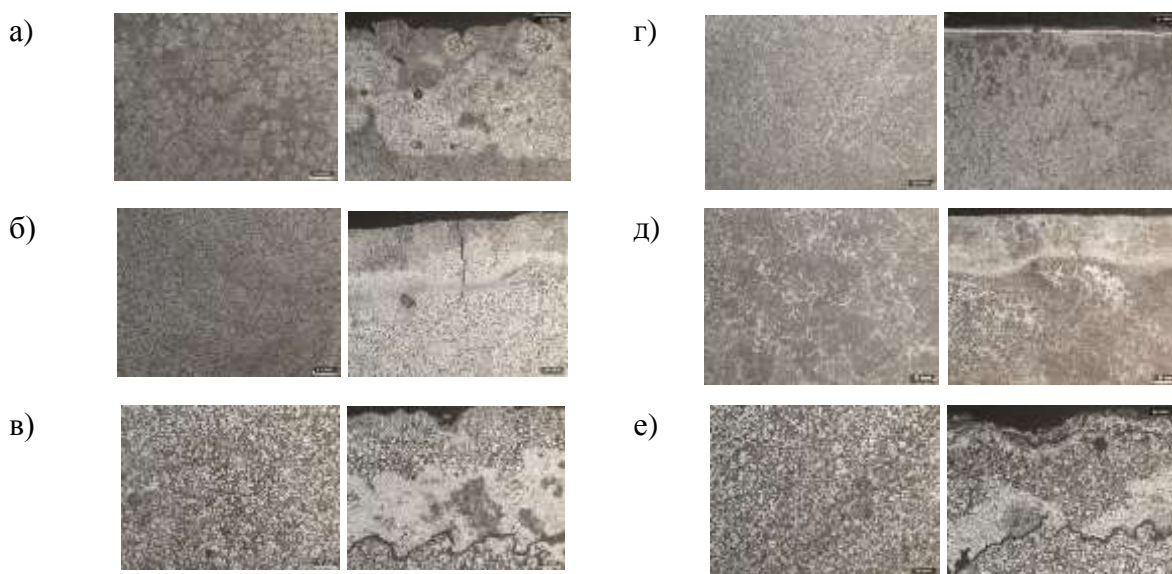
3. Результаты и обсуждение

Внешний вид полученных образцов представлен на рис. 3. Визуально все образцы получились однородными без каких-либо видимых дефектов в виде непролагов и трещин.



Рисунок 3 - Выращенные образцы NiTi из элементных порошков методом лазерной наплавки, где а – общий вид, б – образец в разрезе

Микроструктура образцов до и после термической обработки представлена на рис. 4.



Рисунка 4 - Микроструктура (увеличение 200) после наплавки в центре образца (слева) и на границе (справа), где образцы до термической обработки: а – образец 1, б – образец 2, в – образец 3 и образцы после термической обработки: г – образец 1, д – образец 2, е – образец 3

На полученных снимках микроструктуры видна литая дендритная структура, состоящая преимущественно из двух фаз. Проявляется неоднородность структуры, которая изменяется от центра трека (зона с максимальной плотностью энергии) до периферийной зоны. В общем случае 3/4 толщины трека составляет однородной твёрдый раствор и 1/4 неоднородные участки связанные с неполным переправлением. Причиной этого является гауссовское распределение энергии лазерного пятна и увеличенная скорость кристаллизации внешнего материала стенки.

Важно отметить, что явно выраженный дефект неоднородности, который наблюдается у краёв образца имеет незначительную глубину, данный дефект возможно устранить путем механического удаления слоя материала.

В результате термической обработки произошли диффузионные процессы, которые увеличили однородность внутри образца, что явно видно

по изменению структуры на рисунке 5г. Изменение структуры образца 3 после термической обработки не произошло. Результаты измерения химического состава исходных образцов в середине среза образца и на краю представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Результаты измерения химического состава исходных образцов NiTi (массовые %)

Образец 1			Образец 2			Образец 3				
элемент	O	Ti	Ni	O	Ti	Ni	Cu	O	Ti	Ni
центр	12,6	31,2	56,2	2,0	46,3	51,7	5,3	7,8	42,1	45,6
край	8,6	39,8	51,6	2,4	44,6	53,0	6,4	6,1	35,3	51,6

Химический анализ в центре образцов показал, что отклонение по химическому составу Ni составляет 1 – 2% относительно содержания в элементной смеси. Титан по всей видимости значительно окисляется в негерметичной камере, что приводит к присоединению кислорода. Образец 2 наиболее близок к изначально закладываемому составу, который можно получить при выполнении условия отсутствия кислорода в зоне синтеза. Химический состав на краю образца не имеет явных зависимостей. Фазовый анализ представлен на рис. 5.

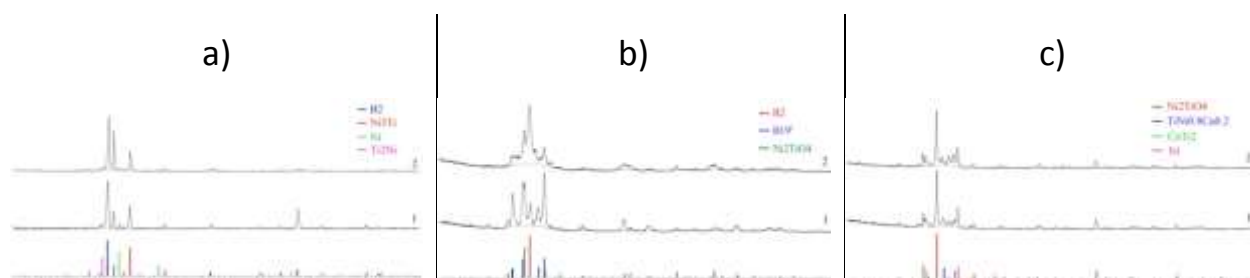


Рисунок 5 Фазовый анализ, где а – образец 1, b – образец 2, с – образец 3, дифрактограмма 1 – исходный, дифрактограмма 2 – после ТО

Фазовый состав исходных образцов 1-3 и после термической обработки представлен на рисунке 6. Из результатов РФА видно, что структура образца 1 характеризуется двумя основными фазами NiTi и Ni₃Ti. Небольшое

количество Ni обусловлено неполным перемешиванием компонентов в процессе плавления. Последующая термическая обработка способствует растворению примесных фаз. Результаты количественного анализа представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Результаты количественного анализа соотношения фаз (в массовых %)

Фазы	Образец 1		Фазы	Образец 2		Фазы	Образец 3	
	Исх.	ТО		Исх.	ТО		Исх.	ТО
NiTi	42,5%	44%	(NiTi) B2	10,1%	46,3%	NiTi0.8Cu0.2	19,9%	20,2%
Ni ₃ Ti	35,2%	45,1%	(NiTi) B19'	71,1%	37,5%	NiTi ₂	67,9%	66,4%
Ni	6%	2,7%	NiTi ₂	18,8%	16,2%	CuTi ₂	6,7%	7,2%
NiTi ₂	16,3%	8,2%				Ni	5,5%	6,2%

В образце 2 наблюдается наличие аустенитной и мартенситной фаз нитинола, а также фазы NiTi₂. Термическая обработка значительно снижает содержание мартенсита в структуре с 71,1% до 37,5%, и увеличивает долю аустенитной составляющей до 46,3%.

В образце легированном Cu основной является мартенситная фаза допированная Cu. Термическая обработка не оказала существенного влияния на фазовый состав образца.

Результаты измерения твёрдости в середине образцов представлены на рис. 6.

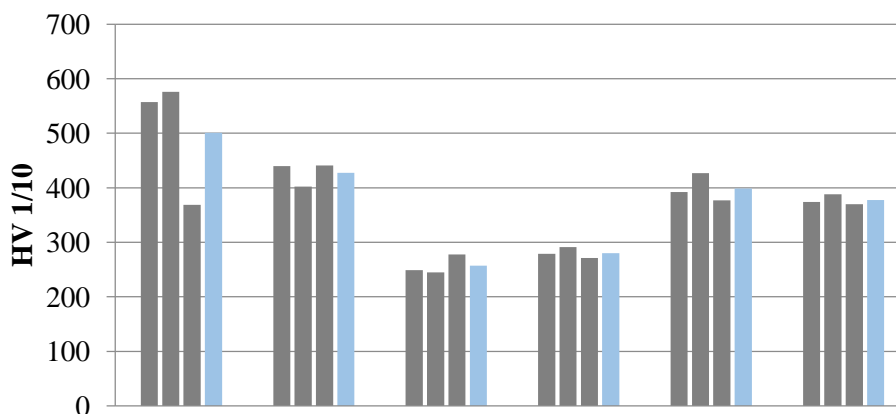


Рисунок 6 - Твердость образцов HV, где каждый 4-й столбец показывает среднее значение твердости в середине образца

Большой разброс значений твёрдости в образце 1 подтверждает неоднородность структуры. Термическая обработка не привела к значительному понижению твёрдости, а только повысила гомогенность структуры образцов.

4. Выводы

В результате проведённой работы были изготовлены образцы методом лазерной наплавки из элементных порошков Ni и Ti образцы трубчатой формы.

Исследования микроструктуры показали преимущественно однородная структура в середине образца и наличие явно выраженной зоны разнородной структуры по краям образцов. Химический состав образцов на расстоянии 0,5 мм от края имеет неконтролируемый характер, поэтому эту часть необходимо удалять.

Выращивание в негерметичной камере в среде аргона привело к значительному окислению материала. Наиболее «чистый» образец из смеси 2 содержит в среднем 2% кислорода, что является хорошим результатом с учётом сродства Ti к кислороду и содержания кислорода в исходных

порошках в количестве до 1%. Измерения твёрдости также показали, что образец 2 обладает наименьшим показателем относительно других составов, что может говорить о пластичности материала. В среднем содержание Ni во всех смесях имеет разброс в 1-2% от содержания в исходной смеси, Ti имеет значительно больший разброс по причине замещения кислородом. Как известно, для контроля температуры мартенситного превращения значения имеют 0,1% поэтому осуществлять точный подбор содержания исходных компонентов на данной установке не представляется возможным.

Фазовый анализ показал, что термическая обработка позволяет значительно регулировать состав фаз образцов синтезированных лазерной наплавкой и управлять содержанием вторичных фаз Ni₃Ti и NiTi₂, а также повышать долю аустенитной фазы B2. .

Таким образом, полученные результаты показывают перспективность предложенного метода синтеза сплава NiTi с последующим изготовлением изделий сложной геометрической формы.

Литература

1. Otsuka K., Wayman C.M. Shape memory materials. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 1998. 282 p.
2. Kauffman G.B., Mayo I. The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications // Chem. Educ. 1997. Vol. 2, № 2. P. 1–21.
3. Yuan B. et al. Control of porosity and superelasticity of porous NiTi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing // Smart Mater. Struct. 2005. Vol. 14, № 5.
4. Krone L. et al. Mechanical behaviour of NiTi parts prepared by powder metallurgical methods // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 378, № 1–2. P. 185–190.
5. Biswas A. Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS:

processing, mechanism and generation of single phase microstructure // *Acta Mater.* 2005. Vol. 53, № 5. P. 1415–1425.

6. Masaylo D. V., Orlov A. V., Igoshin S.D. Effect of Heat Treatment on the Structure and Phase Composition of a High-Temperature Nickel Alloy Obtained by Laser Cladding // *Met. Sci. Heat Treat.* 2019. Vol. 60, № 11–12. P. 728–733.

7. Masaylo D. V. et al. Investigation of the structure and mechanical characteristics of specimens made by laser cladding and selective laser melting processes of spheroidized iron based powder // *Chernye Met.* 2019. P. 73–77.

8. Noskov A.I., Gilmutdinov A.K., Yanbaev R.M. Effect of coaxial laser cladding parameters on bead formation // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2017. Vol. 24, № 5. P. 550–556.

9. Halani P.R., Shin Y.C. In Situ Synthesis and Characterization of Shape Memory Alloy Nitinol by Laser Direct Deposition // *Metall. Mater. Trans. A.* 2012. Vol. 43, № 2. P. 650–657.

10. Hamilton R.F., Bimber B.A., Palmer T.A. Correlating microstructure and superelasticity of directed energy deposition additive manufactured Ni-rich NiTi alloys // *J. Alloys Compd. Elsevier*, 2018. Vol. 739. P. 712–722.

11. Otsuka K., Ren X.B. Factors Affecting the Ms Temperature and its Control in Shape-Memory Alloys // *Mater. Sci. Forum.* 2002. Vol. 394–395. P. 177–184.

УДК 620.169.1:620.187.3.02

Высокохромистые жаростойкие сплавы для селективного лазерного сплавления ЭП648-ПС и ВЖ159-ПС разработки ФГУП «ВИАМ»

Шуртаков С.В.; Евгенов А.Г., к.т.н.; Мазалов И.С.; Филонова Е.В.;
Зайцев Д.В.; Суркова С.А.

agenew@bk.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Проведены сравнительные исследования структуры и свойств синтезированных методом СЛС жаропрочных сплавов ЭП648 и ВЖ159 после ГИП, старения и 500-часового имитационного отжига при температуре 900 °С. Проведен расчет дисбаланса легирования сплавов ВЖ159 и ЭП648. Показано, что снижение прочностных характеристик, повышение пластичности и уменьшение времени до разрушения сплава ЭП648 после имитационного отжига связано с уменьшением объемной доли частиц σ -фазы, обусловленным выделением частиц α -Cr. Установлено, что после имитационного отжига синтезированный сплав ВЖ159 по комплексу механических характеристик значительно превосходит сплав ЭП648 вследствие более сбалансированного легирования.

Ключевые слова:

селективное лазерное сплавление, СЛС, ВЖ159, ЭП648, σ -фаза, ГИП, газостатирование, термическая обработка, просвечивающая электронная микроскопия, МРСА, РСМА, электронограмма, гетеротипные соединения, ТПУ-фазы

Введение

Жаростойкие сплавы на никелевой основе нашли широкое применение в авиационном двигателестроении для изготовления деталей камеры сгорания. Наиболее известным отечественным материалом, разработанным в конце 1970-х годов, является сплав ЭП648, применяемый в конструкции практически всех отечественных ГТД как в деформированном, так и в литом состояниях (литейная модификация – ВХ4Л). Широкое применение сплава, полученного по традиционным технологиям, стало основной причиной применения его и в аддитивном производстве. Именно этот материал стал первым отечественным сплавом, примененным для ремонта крайних гребешков бандажных полок рабочих лопаток методом адаптивной лазерной газопорошковой наплавки в условиях АО «ОДК-Авиадвигатель» еще в 2011 г [1]. Позже, в 2014 г., из этого материала была изготовлена первая в России серийная деталь – завихритель камеры сгорания двигателя ПД-14, первые летные испытания которого состоялись в 2015 году. Сплав ЭП648 стал также первым паспортизованным отечественным материалом, полученным по аддитивным технологиям. После паспортизации этому сплаву была присвоена марка ЭП648-ПС (послойный синтез). Высокие механические характеристики синтезированного материала позволяют применять его для изготовления широкой номенклатуры деталей камеры сгорания методом селективного лазерного сплавления (СЛС). После СЛС и горячего изостатического прессования (ГИП) с последующим старением сплав ЭП648-ПС превосходит литейный аналог ВХ4Л в 4 раза по пластичности, находясь на уровне деформированного металла, и на 20% превосходит по прочности.

Однако недостатки сплава ЭП648, обусловленные высоким содержанием хрома, сохранились и для металла, получаемого методом СЛС, хоть и в меньшей степени. Низкая фазовая стабильность и недостаточно высокая длительная прочность заставили еще в начале 90-х годов прошлого века разработать замену этому материалу – сплав ВЖ159. В настоящее время

оба этих материала являются основной линейкой сплавов для изготовления методом СЛС деталей камер сгорания ГТД, длительно работающих при температурах до 1000 °С.

Сплавы ВЖ159 и ЭП648 несколько уступают зарубежному материалу Inconel718 по кратковременной прочности, однако значительно превосходят его по жаропрочности и рабочим температурам. Оба материала относятся к высокохромистым, поэтому имеют высокую стойкость к газовой коррозии. Для обоих материалов специфика фазовых превращений связана с образованием избыточных высокохромистых фаз. Для большинства жаропрочных сплавов выделение фаз Франка-Каспера приводит к снижению кратковременной и длительной прочности, а также циклических характеристик [2-4]. Однако для некоторых материалов их образование не обязательно влечет негативные последствия. Так, в работе [5] показано, что при дополнительном легировании сплава ЭИ868 железом и определенном его содержании отмечено повышение кратковременной и длительной прочности. Этот факт авторы связывают с тормозящим влиянием избыточных высокодисперсных частиц твердых растворов на основе вольфрама и хрома. В сплаве ЭП648 σ -фаза вообще является основной упрочняющей фазой. Сплав ВЖ159, упрочняемый γ' -фазой, при определенных условиях также может содержать в структуре σ -фазу, плотность выделений и морфология которой зависит от тепловой предыстории материала [6,7]. При этом большое влияние на механические характеристики может оказывать не только наличие ТПУ-фаз, но и их морфология и размер. Для сплавов, полученных методом СЛС, на формирование и морфологию избыточных фаз дополнительное влияние оказывают высокие скорости кристаллизации в процессе синтеза и связанная с этим значительная дисперсность структурных составляющих, а также, возможно, частичное объемное азотирование при сплавлении в азотной среде.

Не смотря на широкое применение, информации по фазовому составу обоих сплавов, полученных по традиционным технологиям, крайне мало [8]. Исследование эволюции структуры и механических свойств получаемых СЛС материалов после длительного высокотемпературного воздействия является актуальной задачей, поскольку позволит адекватно прогнозировать ресурс синтезированных изделий. При этом весьма полезно провести такое исследование сравнительно на двух высокохромистых сплавах ВЖ159 и ЭП648 с дисперсным упрочнением различными фазами. Тем более, что по данным материалам, даже произведенным по классическим технологиям, данных по фазовому составу, опубликованных в открытой печати, крайне мало. Настоящее исследование является продолжением работы, опубликованной в [6,7].

Работа выполнена в рамках реализации научного направления 10.4: Технологии получения би- и полиметаллических естественно армированных металлических материалов методом прямого лазерного синтеза из металлических порошков («Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [9]).

Материалы и методы исследования

Для исследования выбраны ЭП648 и ВЖ159 – жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) с высокой жаростойкостью, химический состав которых по основным легирующим элементам приведен в таблице 1. Из заготовок сплава получали порошок распылением расплава потоком аргона на установке HERMIGA 10/100 VI. Процесс СЛС проводили в среде азота по разработанным в ФГУП «ВИАМ» режимам. Образцы подвергали ГИП и старению также по разработанным в ФГУП «ВИАМ» температурным режимам. Газостатическую обработку проводили в газостате Quintus-16 (ASEA, Швеция) в среде аргона. Старение – в печи электросопротивления. После ГИП и старения образцы подвергали отжигу, имитирующему

наработку, при температуре 900 °С продолжительностью 500 часов в печи электросопротивления с воздушной атмосферой.

Таблица 1 – Химический состав жаропрочных сплавов ЭП648 и ВЖ159

Сплав	Ni	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	W	C
ЭП648	Основа	32,0-35,0	0,5-1,1	0,5-1,1	0,5-1,1	2,3-3,3	4,3-5,3	≤0,10
ВЖ159	Основа	25,0-28,0	1,25-1,55	-	2,5-3,5	7,0-8,0	-	0,05-0,09

Микроструктуру исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах JSM 6480LV (JEOL), Verios 460L фирмы (FEI) и SU8000 (Hitachi), а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в микроскопе Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP (FEI) с ускоряющим напряжением 200 кВ, оснащенным энергодисперсионным рентгеновским спектрометром X-Max с площадью детектора 80 мм².

Результаты и их обсуждение

В исходном состоянии после СЛС сплав ВЖ159 имеет более высокую пластичность, чем ЭП648, однако прочностные характеристики последнего несколько выше (рис. 1). После ГИП (без дополнительной термообработки) оба сплава ведут себя схоже: пластичность значительно повышается, но снижаются пределы текучести и прочности. Последующее старение способствует ожидаемому упрочнению обоих материалов, но при этом пластические характеристики остаются на высоком уровне (более 25%). Имитационный отжиг в течение 500 ч для сплава ВЖ159 приводит к дальнейшему повышению пределов текучести и прочности, а относительное удлинение при этом снижается до 15%. Обратный эффект отмечается для сплава ЭП648: пластичность сплава несколько увеличивается, а предел текучести снижается до значений, близких к состоянию после ГИП.

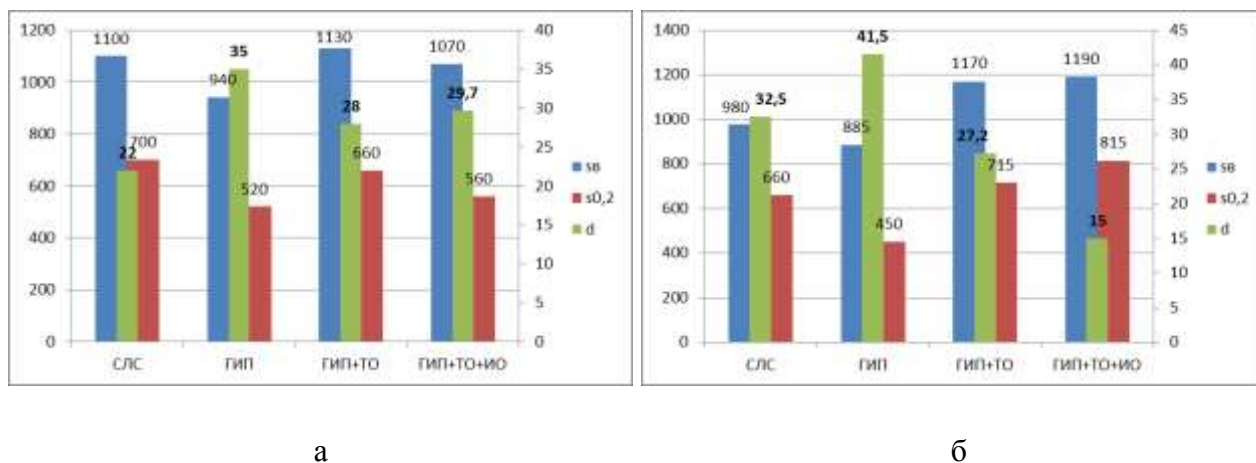


Рисунок 1 – Механические свойства сплавов ЭП648 (а) и ВЖ159 (б) после СЛС, ГИП, ГИП и старения и после 500-часового отжига при температуре 900°С.

При сравнении значений длительной прочности (рис. 2) показано значительное превосходство сплава ВЖ159 как в обычных условиях (после ГИП и старения), так и после имитационного отжига. Значения длительной прочности сплава ВЖ159 соответствуют деформированному полуфабрикату: время до разрушения при нагрузке 176 МПа и температуре 800°С составляет 102-110 ч, в то время как для сплава ЭП648 не превышает 45 ч (фактические значения времени до разрушения при нагрузке 176 МПа для сплава ЭП648 после ГИП и старения составляют 65-80ч). Таким образом долговечность сплава ЭП648 после имитационных отжигов снижается в 1,5-2 раза.

После ГИП, не смотря на относительно небольшую разницу в содержании Cr (около 6%), микроструктура материалов кардинально различается (Рис. 3, а, б). В сплаве ВЖ159 тело зерна представляет собой однородный «ковер», в котором отсутствуют выделения частиц фаз на основе хрома или γ' -фазы.

В структуре сплава ЭП648 после ГИП (рис. 3, б) видно значительное количество частиц светлой фазы, в сечении преимущественно веретенообразной формы. В работе [10] показано, что упрочняющая фаза в сплаве ЭП648 более чем на половину состоит из хрома. Помимо нее, в структуре хорошо различимы многогранные карбиды. ГИП для обоих

сплавов по воздействию на структуру аналогично закалке, после него в структуре сплавов присутствует минимальное количество упрочняющих фаз, что объясняет высокие пластические характеристики сплава. При старении материалов по стандартным для них режимам (рис. 3, в, г) наглядно выявляются различные механизмы их упрочнения.

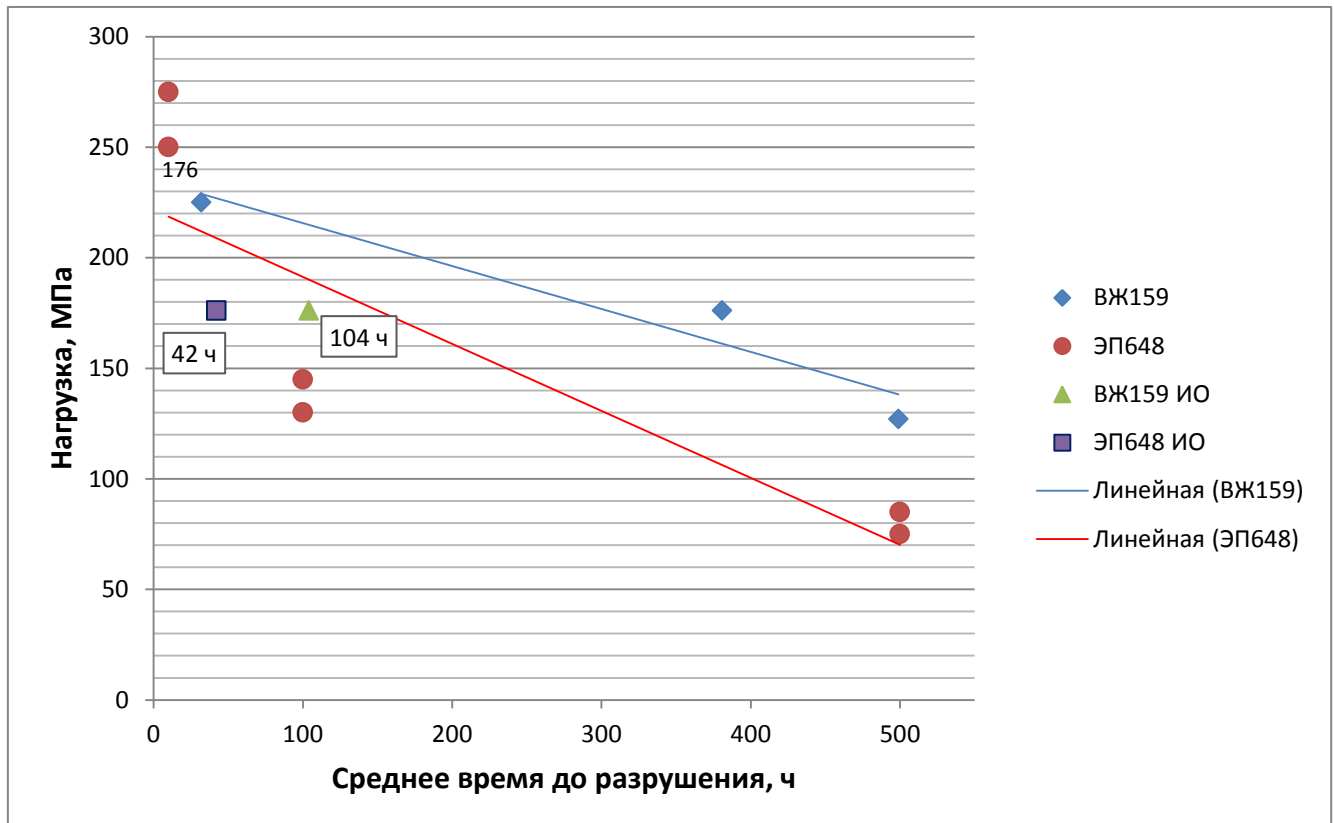


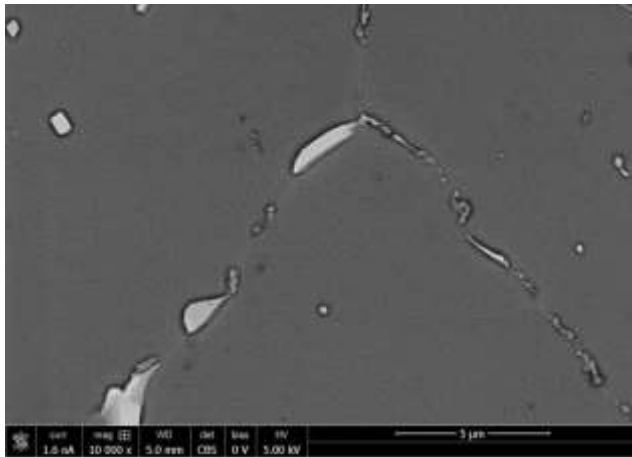
Рисунок 2 – Длительная прочность синтезированных образцов сплавов ЭП648 (паспортные данные) и ВЖ159 (экспериментальные данные) после ГИП-старения и после имитационного отжига (экспериментальные данные).

Для сплава ВЖ159 основной упрочняющей фазой является γ' -фаза сферической морфологии, частицы хромистых фаз (подробнее – в [6]) присутствуют преимущественно по границам зерен и редко – в теле зерна. В сплаве ЭП648 основной упрочняющей является σ -фаза, неровные края и развитая поверхность которой указывают на преимущественно гетерогенный характер зарождения «вторичных» частиц. В таком состоянии оба сплава

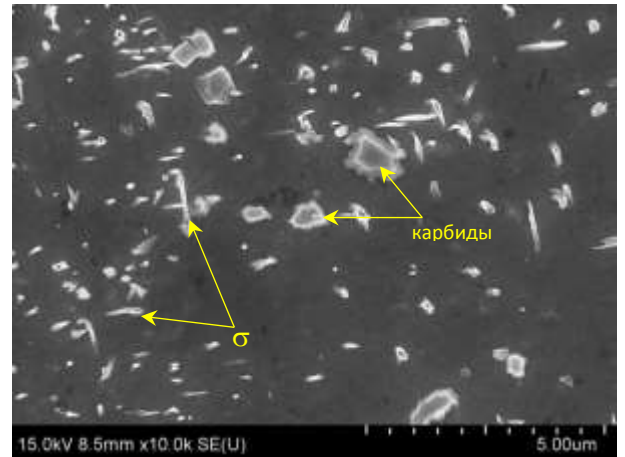
имеют высокие прочностные характеристики и весьма высокую пластичность.

В процессе имитационного отжига (рис. 3, д, е) в сплаве ВЖ159 происходит значительная коагуляция частиц γ' -фазы, что, однако, не приводит к снижению прочности сплава. Наоборот, наблюдается рост уровня прочности материала, что, по-видимому, связано с дополнительным образованием частиц σ -фазы размером около 1 мкм. В таком «перестаренном» состоянии сплав ВЖ159 имеет максимальный предел текучести и среднюю пластичность.

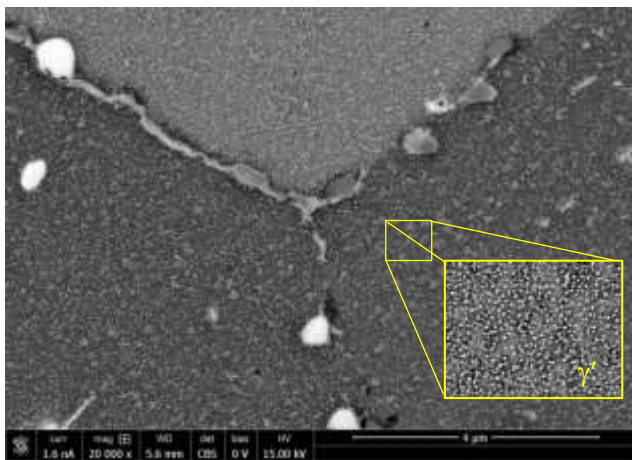
В структуре сплава ЭП648 после имитационного отжига присутствуют избыточные фазы нескольких морфологических типов: мелкие (около 1 мкм), хаотично расположенные частицы, протяженные пластины длиной около 5 мкм, кристаллографически ориентированные по плоскостям $\{111\}$, а также частицы неправильной формы, расположенные по границам зерен. Анализ данных [11-15] показывает, что подобное выделение ТПУ-фаз как минимум двух морфологических типов при одинаковом химическом составе частиц является типичным для высокохромистых сталей и сплавов. Их объемная доля значительно меньше по сравнению с состаренным состоянием. Уменьшение объемной доли упрочняющих частиц объясняет повышение пластичности и снижение прочностных характеристик сплава ЭП648 после имитационного отжига. Однако механизм и движущая сила диффузионных процессов в сплаве со столь высоким содержанием хрома непонятен.



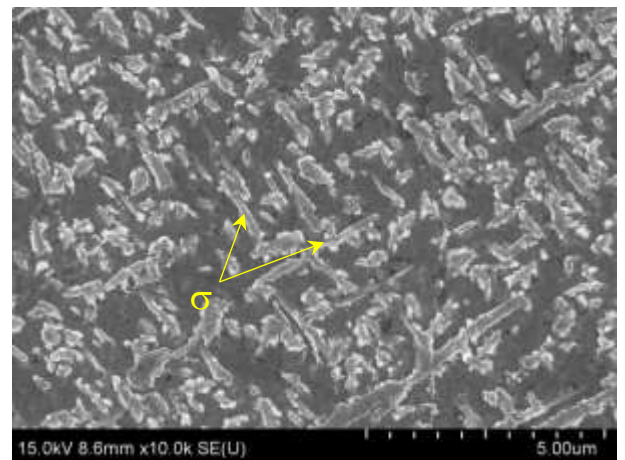
а



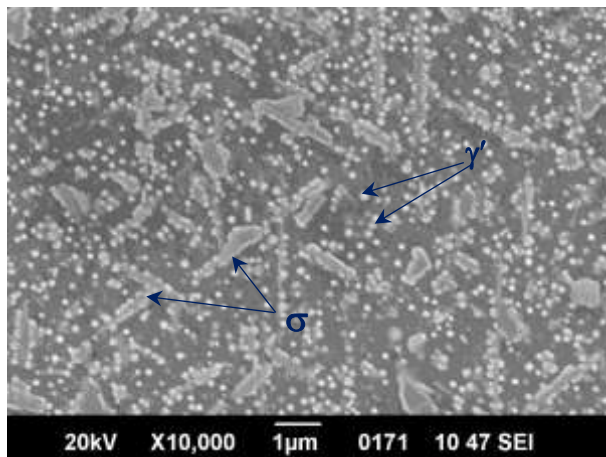
б



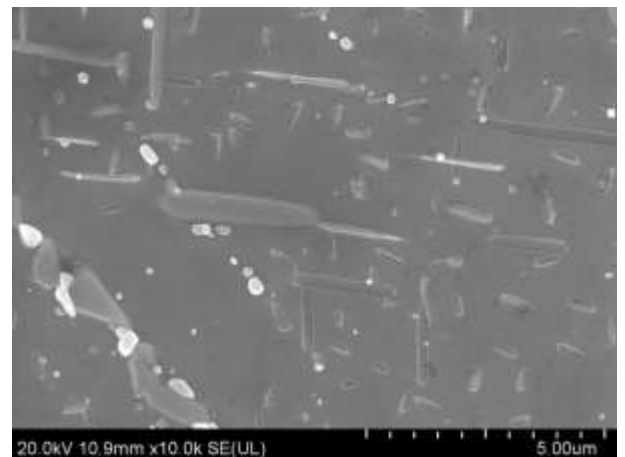
в



г



д



е

Рисунок 3 – Микроструктура сплавов ВЖ159 (а,в,д) и ЭП648 (б,г,е) после ГИП (а,б), ГИП+старение (в,г) и имитационного отжига (д,е)

Для выяснения причин различного поведения сплавов ЭП468 и ВЖ159 после длительного высокотемпературного отжига проведена оценка дисбаланса легирования по методике Г.И. Морозовой [16-19]. Были проанализированы как усредненные расчетные, так и фактические химические составы исследованных сплавов. Как видно из табл. 2, для сплава ЭП648 имеет место значительный отрицательный дисбаланс легирования ($\Delta\bar{E} = -0,17$) уже для расчетного среднего состава. Для фактического химического состава ЭП648 дисбаланс легирования еще более сильный ($\Delta\bar{E} = -0,22$). В соответствии с данными [20] отрицательный дисбаланс легирования предполагает образование гетеротипных соединений (фаз σ , μ , Лавеса и др.), что подтверждается исследованием микроструктуры сплава ЭП648, в котором основной упрочняющей фазой является σ -фаза. Сплав ВЖ159 отличается более сбалансированным легированием. Небольшой отрицательный дисбаланс среднего расчетного состава ($\Delta\bar{E} = -0,04$) для фактически полученного химического состава исследованного сплава уменьшается, составляя всего ($\Delta\bar{E} = -0,01$), что позволяет говорить о сбалансированности легирования материала.

Таблица 2 – Химический состав и дисбаланс легирования сплавов ЭП648 и ВЖ159, полученных методом СЛС

Состав	Содержание элементов, % (масс.)							\bar{A}	\bar{E}	$\Delta\bar{E}$
	Ni	Cr	Ti	Al	Nb	Mo	W			
ЭП648										
расч.	57,08	33,2	0,7	0,72	0,68	2,72	4,9	62,68	8,36	-0,17
факт	56,2	33,7	0,83	0,82	0,83	2,78	4,84	62,66	8,32	-0,22
ВЖ159										
расч.	61,2	26,9	-	1,41	2,9	7,6	-	61,90	8,47	-0,04
факт.	61,7	26,2	-	1,36	3,04	7,71	-	61,99	8,50	-0,01

Сопоставление расчетных данных с исследованными микроструктурами позволяет выявить следующие противоречия:

1) В процессе длительного высокотемпературного воздействия на сплав ЭП648 значительный отрицательный дисбаланс легирования должен приводить к образованию гетеротипных соединений, а не к уменьшению их объёмной доли, отмеченному при исследовании микроструктуры.

2) Сбалансированный химический состав сплава ВЖ159 не предполагает образования гетеротипных фаз, что, однако, не соответствует исследуемой микроструктуре.

Анализ причин структурных изменений в сплаве ЭП648.

Для определения причин уменьшения количества основной упрочняющей фазы (σ) в сплаве ЭП648 исследовали микроструктуру после имитационного отжига методом ПЭМ. Было установлено, что фазовые образования в объёме зерен имеют различную морфологию и ориентационные соотношения с матрицей. По форме, размерам и ориентировке частиц в пределах одного зерна можно выделить три типа фаз: равноосные менее 100 нм и два типа пластинчатых фаз. На рис. 4 приведены результаты микрорентгеноспектрального анализа фазовых составляющих сплава ЭП648. Высокая локальность микрорентгеноспектрального анализа в ПЭМ при исследовании фольг позволяет достаточно точно дифференцировать частицы с высоким содержанием хрома. Анализ спектрограмм показывает, что из трех частиц размером более 1 мкм две не являются σ -фазой. Как видно из кривых распределения, частица σ -фазы содержит около 50% Cr и более 40% никеля, что хорошо согласуется с химическим составом σ -фазы в сплаве ВЖ159 после имитационного отжига [7]. Две другие частицы более чем на 90% состоят из хрома, в составе также присутствуют примеси вольфрама и молибдена (около 2% ат. каждого). Формирование подобных частиц при объемном азотировании сплава ЭП648, содержащих, однако, в значительных количествах никель, отмечено в работе

[21], в которой они предположительно идентифицированы как α -Cr либо ТПУ-фаза. Возможно, что в случае [21] наличие никеля в составе обнаруженной фазы связано с недостаточной локальностью анализа. В работе [5] показано, что образование твердых растворов на основе вольфрама и хрома является редким случаем, но может иметь место в сложнелегированных сплавах, где эти частицы могут выделяться в виде метастабильных фаз.

Анализ электронограмм (рис. 5 а, б), полученных на участках сопряжения таких частиц с матрицей (рис. 5, г), позволил установить тип кристаллической решетки и ориентационные соотношения с матрицей.

На рис. 5 (в) представлен профиль распределения интенсивности дифрагированных электронов вдоль направлений $[101]_{\gamma}$ и $[100]_{Cr}$, из которого определены межплоскостные расстояния ($\sim 1.28 \text{ \AA}$ для $(202)_{\gamma}$ и $\sim 1.46 \text{ \AA}$ для $(200)_{Cr}$) и периоды решеток матрицы $\sim 3.6 \text{ \AA}$ и фазы на основе Cr $\sim 2.9 \text{ \AA}$. Данные по периоду решетки частицы на основе Cr полностью совпадают с данными, полученными в работе [5] при анализе никельхромвольфрамового сплава ЭИ868. Результаты проведенного анализа позволяют с уверенностью заключить, что обнаруженные частицы представляют собой α -Cr, а увеличение периода решетки по сравнению с чистым Cr ($2,885 \text{ \AA}$) вызвано наличием в составе частиц растворенных вольфрама и молибдена.

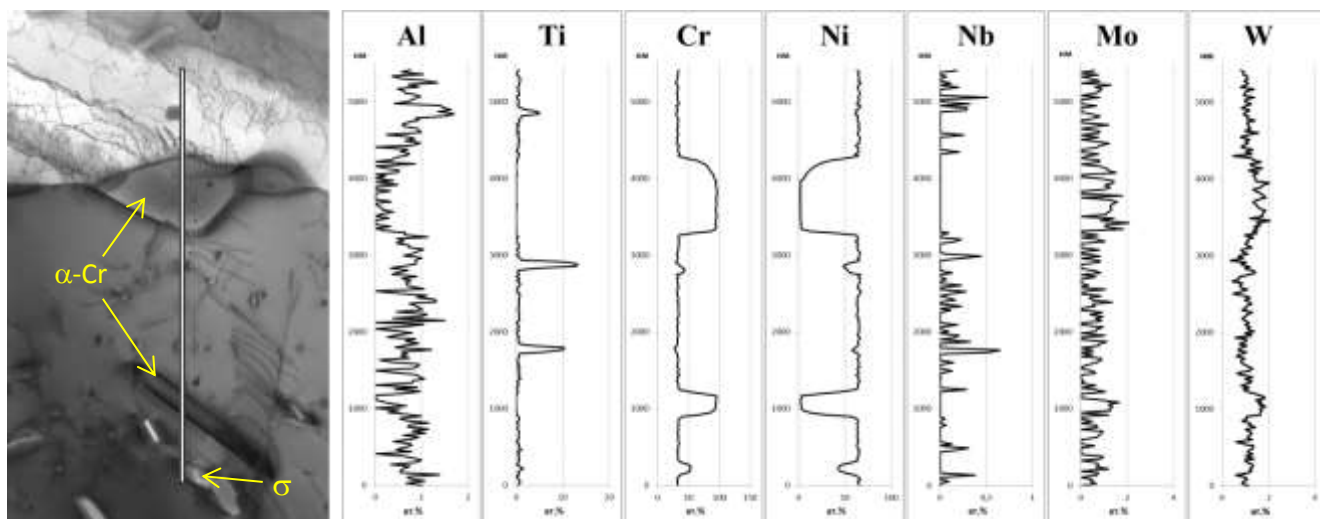


Рисунок 4 – Распределение концентрации легирующих элементов вдоль линии, пересекающей частицы ТПУ-фаз

Таким образом, по результатам проведенного исследования структуры сплава ЭП648 после имитационного отжига можно сделать следующие заключения. Уменьшение объемной доли основной упрочняющей σ -фазы не противоречит уравнению сбалансированного легирования. Значительный отрицательный дисбаланс легирования сплава ЭП648 способствует последовательному образованию гетеротипных соединений нескольких типов. Закалка и последующее старение приводит к образованию большого количества частиц σ -фазы преимущественно неправильной или пластинчатой формы, а также отдельных частиц α -Cr, располагающихся в основном по границам зерен. Вследствие дальнейшего длительного высокотемпературного воздействия объемная доля частиц σ -фазы уменьшается вследствие интенсивного образования частиц α -Cr, содержащих свыше 90% хрома. В итоге, выделение частиц с более высоким содержанием хрома приводит к уменьшению общей объемной доли упрочняющей фазы, что вызывает снижение кратковременной и длительной прочности при росте пластичности материала.

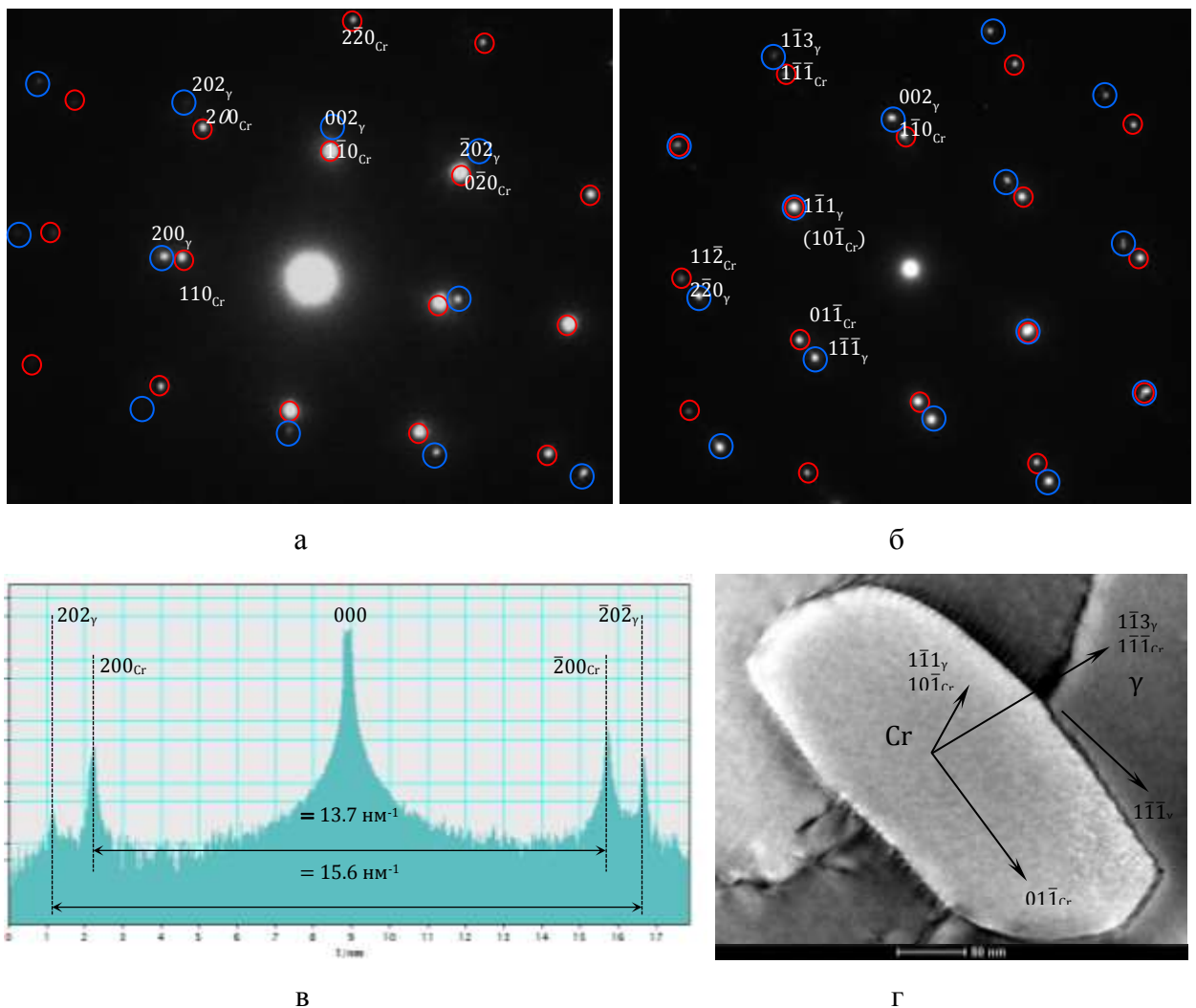


Рисунок 5 – Ориентационные соотношения и параметры решетки фазы на основе хрома: а) Оси зон $\langle 010 \rangle$ ГЦК-матрица и $\langle 001 \rangle$ ОЦК-Cr; б) Оси зон $\langle 110 \rangle$ ГЦК-матрица и $\langle 111 \rangle$ ОЦК-Cr; в) линейное сечение обратного пространства в направлении $[100]_{Cr}$ (периоды решеток ГЦК-матрицы $\sim 3.6 \text{ \AA}$, ОЦК Cr-фазы $\sim 2.9 \text{ \AA}$); г) снимок частицы фазы в ориентировке, соответствующей дифракционной картине

Анализ причин образования гетеротипных соединений в сплаве ВЖ159.

В случае со сплавом ВЖ 159 говорить об образовании ТПУ-соединений вследствие возможной химической неоднородности, вызванной, по аналогии с литым состоянием, ликвацией, не приходится. В качестве исходного материала при селективном лазерном сплавлении применяется порошок, получаемый газовой атомизацией, отличающийся наиболее высокой химической однородностью, благодаря распылению расплава с достаточно

высоким ($T_L+250^\circ\text{C}$ и более) перегревом. Полный переплав частиц порошка под воздействием лазерного излучения, высокие скорости кристаллизации и связанное с ними формирование мелкозернистой структуры, позволяют считать синтезированный материал по химическому составу одним из наиболее гомогенных. В соответствии с данными [17], образование гетеротипных соединений в этом случае может быть объяснено недостатком углерода в имеющейся высокохромистой системе: нехватка углерода приводит к связыванию «избыточного» содержания хрома, молибдена в топологически плотноупакованные фазы. С повышением температуры первой ступени старения количество и размер частиц σ -фазы повышается. При этом однозначного влияния размерных параметров и количества σ -фазы на механические свойства, в том числе относительное удлинение, установить не удалось. Как правило, пластичность снижается с увеличением количества и размеров частиц σ -фазы. Но это связано, в первую очередь, с морфологией частиц, а не с их количеством: протяженные пластинки σ -фазы вызывают снижение пластичности.

Для оценки кинетики выделения ТПУ-фаз в синтезированном материале ВЖ159 были построены С-образные кривые, приведенные на рис. 6, для содержания хрома 26,7% масс. Как видно, область появления σ -фазы уже при малых выдержках находится между 1000 и 800 $^\circ\text{C}$. В интервале температур 800-900 $^\circ\text{C}$ возможно образование частиц σ -фазы как минимум двух морфологических типов (пластинчатые выделения и частицы неправильной формы), а длительные выдержки при температуре 900 $^\circ\text{C}$ могут приводить к образованию частиц α -Cr. Длительные выдержки под нагрузкой (испытания на длительную прочность) при температуре 700 $^\circ\text{C}$ приводят к появлению в структуре частиц μ -фазы, отличающейся более высоким содержанием молибдена (12%).

Сравнение микроструктур СЛС-металла и сплава ВЖ159, полученного по традиционным технологиям, показывает, что для деформированного металла не характерно образование ТПУ-фаз непосредственно при термической обработке. Исследование СЛС-материала с более высоким содержанием хрома (27,4%) показало значительное увеличение объемной доли частиц ТПУ-фаз при старении по стандартным (ТО-1) для ВЖ159 и при увеличении на 60°C (ТО-2) температуры первой ступени старения. В обоих случаях это привело к значительному (более чем в 1,5 раза) снижению пластичности материала (рис. 7).

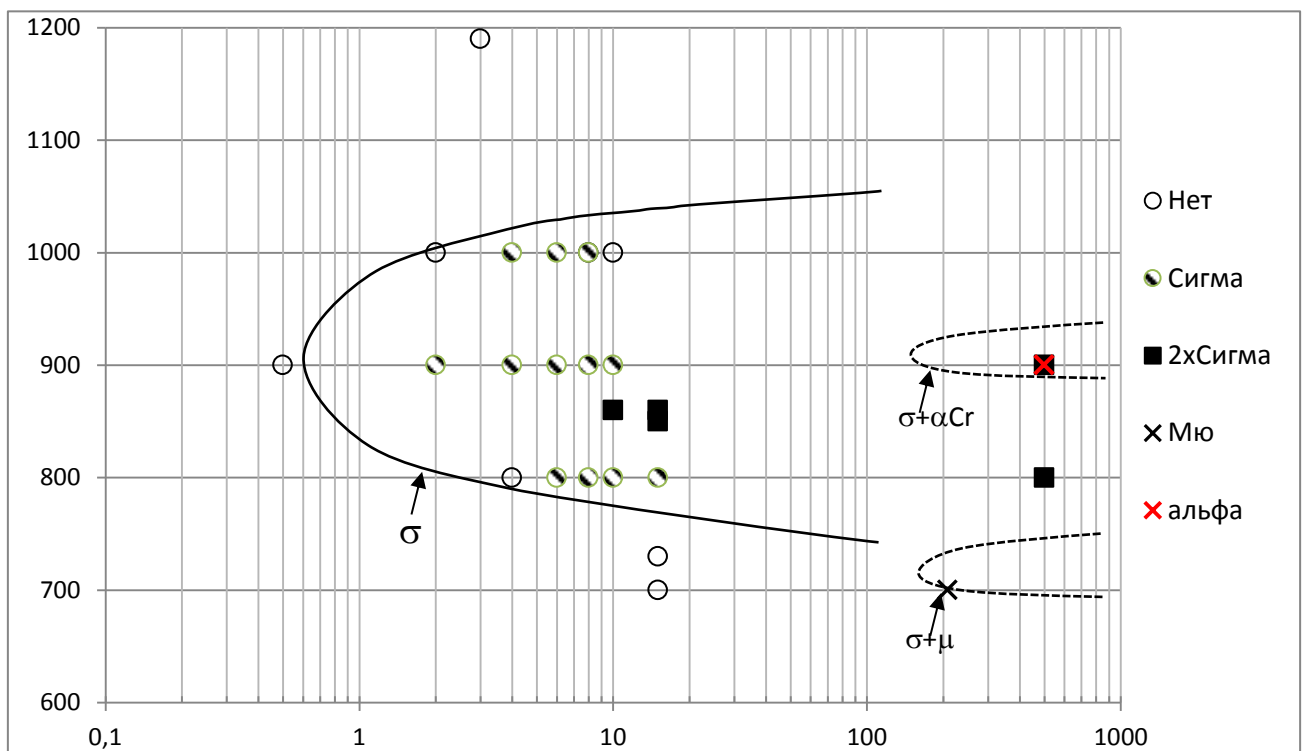
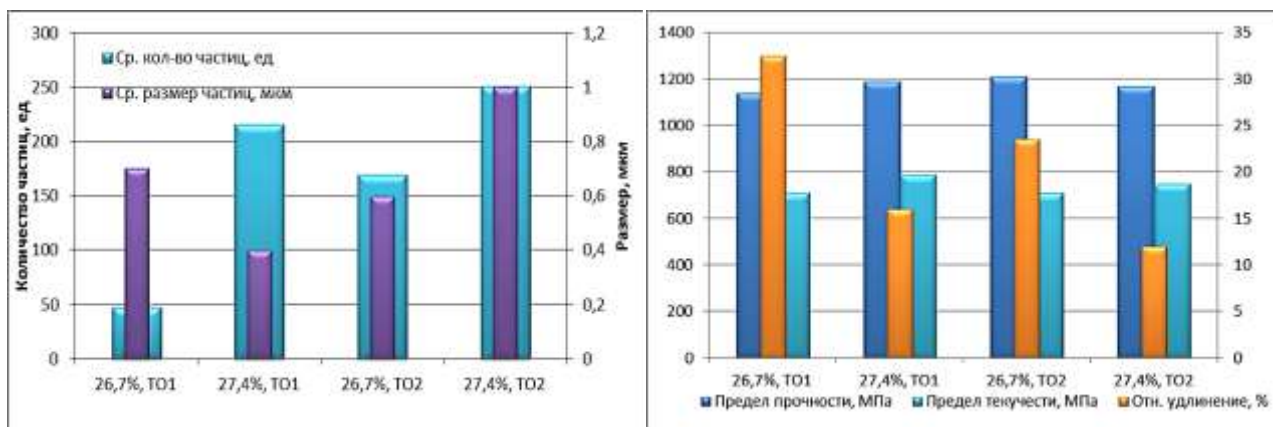


Рисунок 6 – С-образные кривые образования ТПУ-фаз в сплаве ВЖ159, полученном методом селективного лазерного сплавления при содержании хрома 26,7%.

Как видно из рис. 7, при стандартном режиме термообработки (ТО-1) с ростом содержания хрома происходит преимущественно увеличение количества частиц ТПУ-фаз, а с повышением температуры старения (ТО-2) – увеличение их среднего размера, что приводит уже не только к снижению пластичности, но и небольшому падению прочности.



а

б

Рисунок 7 – Влияние содержания хрома на размер и количество частиц ТПУ-фаз и на механические характеристики СЛС-металла после термической обработки.

Анализ полученных данных показывает, что фазовый состав СЛС-металла может значительно отличаться по сравнению с деформированным металлом при полном соответствии химического состава по основным легирующим элементам и, в первую очередь, по хрому.

Кардинальным отличием СЛС-металла от металла, полученного по традиционным технологиям, является высокое содержание азота: послойный синтез в азоте приводит к частичному объемному азотированию. Так, содержание азота в синтезированном металле в 3-3,5 раза превышает его содержание в исходном порошковом материале. Применение для синтеза свариваемых сплавов в качестве защитной среды аргона является экономически неоправданным, поскольку высокая дисперсность структуры получаемого металла нивелирует вредное воздействие примесей внедрения. Однако, вероятно, причиной увеличения плотности выделения частиц ТПУ-фаз с ростом содержания хрома является снижение его растворимости в никелевой матрице вследствие действия примесей внедрения. Для компенсации их вредного воздействия экономически целесообразно снижение содержания хрома по сравнению с металлом классического передела. Для подтверждения этого предположения был проведен

эксперимент по синтезу сплава ВЖ159 со сниженным до 24,81% содержанием хрома (для установления необходимой нижней границы). Исследование микроструктуры такого материала после обработки и после испытаний на длительную прочность показывают правильность направления оптимизации: после закалки и старения.

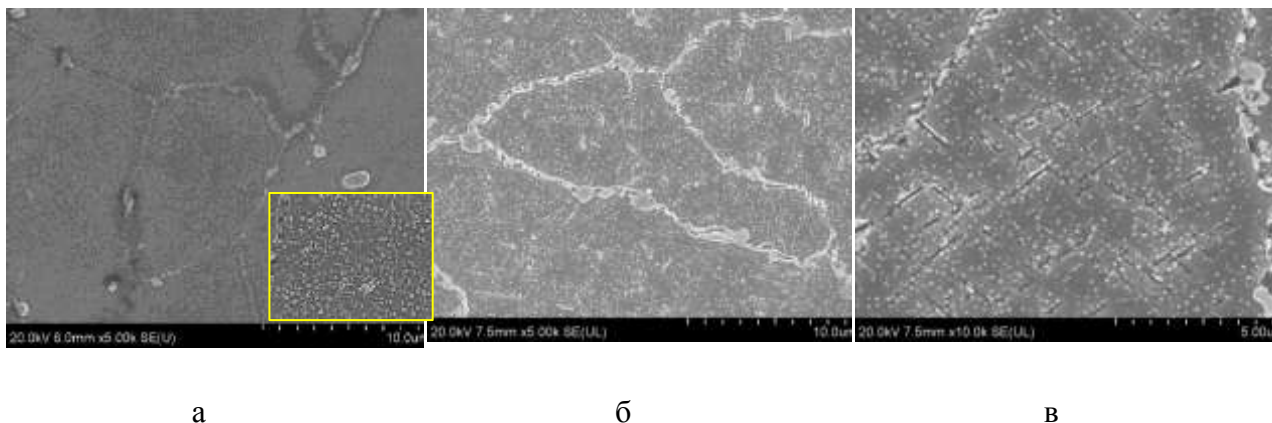


Рисунок 8 – Микроструктура сплава ВЖ159 при содержании хрома 24,81% после термической (а) и испытаний на длительную прочность в течение 256 ч (при 800°С/176 МПа) в головке (б) и рабочей части (в).

Исследование микроструктуры материала после испытаний на длительную прочность после 256 ч выдержки показывает, что интенсивное формирование частиц ТПУ-фаз происходит только в рабочей части образца, т.е. под действием напряжений, что характерно для других высокохромистых материалов [22 – 24]. В головке образца количество частиц ТПУ-фазы минимально, что подтверждает правильность направления оптимизации химического состава синтезированного материала ВЖ159.

Необходимо отметить, что формирование частиц ТПУ-фаз в синтезированном сплаве ВЖ159 в умеренном количестве не вызывает серьезного снижения пластичности материала, а также не приводит к какому-либо значимому снижению длительной прочности. Это связано с высокой дисперсностью частиц σ -фазы, а также их участием в торможении дислокаций, что было показано авторами в [7]. В дальнейшем для сплава

ВЖ159 необходимо проведение исследований материала при выдержках свыше 1000 ч.

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование механических свойств и микроструктуры синтезированных методом СЛС сплавов ВЖ159 и ЭП648 после СЛС, ГИП с последующим старением и после имитационного отжига.

2. Установлено, что после имитационного отжига, не смотря на коагуляцию частиц упрочняющей γ' -фазы, прочностные характеристики сплава ВЖ159 повышаются при сохранении среднего уровня пластичности материала, что, вероятно, связано с дополнительным образованием частиц σ -фазы. В сплаве ЭП648, наоборот, наблюдается снижение прочности и повышение пластичности материала, что вызвано уменьшением объемной доли выделений упрочняющей σ -фазы и образованием частиц α -Cr, формирование которых сопровождается уменьшением концентрации растворенного хрома – твердорастворного упрочнителя – в никелевой матрице.

3. Экспериментальным методом определен параметр решетки частиц α -Cr, равный 2,9 Å, и ориентационное соотношение роста α -Cr в никелевой γ -матрице $[110]\gamma\| [111]\text{Cr}$; $(1\bar{1}1)\gamma\| (10\bar{1})\text{Cr}$.

4. Установлено, что снижение концентрации Cr до нижнего предела легирования по ТУ для сплава ВЖ159 приводит к практически полному отсутствию избыточных ТПУ фаз при температуре выдержки 800 °С в течение более 250 часов в отсутствие напряжений (в головке образца) на и при наличии напряжений (в рабочей части образца) количество избыточных ТПУ фаз значительно меньше, чем для сплава со средним в рамках пределов легирования значением концентрации хрома.

Литература

1. Ермолаев А.С., Иванов А.М., Василенко С.А. Лазерные технологии и процессы при изготовлении и ремонте деталей газотурбинного двигателя // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. 2013. №35. С. 49-63.
2. Кузнецов В.П., Лесников В.П., Конакова И.П., Попов Н.А. Эволюция структуры и механических свойств в монокристаллических сплавах, легированных Re и Ru, после высокотемпературных выдержек // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. 2012. №3. С. 203-210.
3. H. M. Lalvani, J. W. Brooks. Hot Forging of IN718 with Solution-Treated and Delta-Containing Initial Microstructures// *Metallogr. Microstruct. Anal.* 2016. №5. P 392-401. DOI 10.1007/s13632-016-0299-4.
4. M. Jouiad, E. Marinb, R.S. Devarapalli, J. Cormier, F. Ravoux, C. Le Gal, J.-M. Franchet. Microstructure and mechanical properties evolutions of alloy 718 during isothermal and thermal cycling over-aging// *Materials and Design*, 2016. №102. P. 284–296
5. Байкова Т.П., Лашко Н.Ф., Сорокина К.П. Влияние железа на фазовый состав, структуру и свойства жаростойкого никельхромвольфрамового сплава // Сб. «Фазовый состав, структура и свойства легированных сталей и сплавов». М.: Машиностроение, 1965. С. 55-62. [БЛС]
6. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч.1 // *Материаловедение*. №3. 2019. С. 9-17. DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-3-9-17.

7. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Мазалов И.С., Шуртаков С.В., Зайцев Д.В. Эволюция структуры и свойств высокохромистого жаропрочного сплава ВЖ159, полученного методом селективного лазерного сплавления. Ч.II // Материаловедение. №4. 2019. С. 9-15. DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-4-9-15.
8. Дворецков Р.М., Барановская В.Б., Мазалов И.С., Карачевцев Ф.Н. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для анализа электролитов при электролитической экстракции фаз никелевых сплавов // труды ВИАМ: электрон. научн.-технич. журн. 2018. №12. С. 107-120. (Дата обращения 23.09.2019г.) DOI:10.18577/2307-6046-2018-0-12-107-120
9. 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. С.3-33.
10. Евгенов А.Г., Сухов Д.И., Неруш С.В., Рогалев А.М. Механические свойства сплава системы Ni-Cr-W-Mo-Al-Ti-Nb, получаемого методом селективного лазерного сплавления // Технология машиностроения. 2016. №3. С. 5-9.
11. A.M. Babakr, A. Al-Ahmari, K. Al-Jumayiah, F. Habiby Sigma Phase Formation and Emdrittellement of Cast Iron-Cromium-Nikel (Fe-Cr-Ni) Alloys // Journal of Minerals&MaterialsCharacterization&Engineering. Vol. 7. #2. Pp 127-145. 2008
12. X.Z. Qin, J.T. Guo, C. Yuan, G.X. Yang, L.Z. Zhou, H.Q. Ye μ -Phase behavior in a cast Ni-base superalloy // J Mater Sci (2009) 44: 4840-4847
13. Попов А.А., Банникова А.С., Беликов С.В. Выделение Сигма-фазы в высоколегированных аустенитных хромоникельмолибденовых сплавах // Физика металлов и материаловедение, 2009. Т. 108. №6. С. 619-625

14. R.Darolia, DF Lahrman, RD Field Formation of topologically closed packed phases in nickel base single crystal superalloys // *Superalloys* 1988 p.255-264.
15. . I. Calliari, M. Zanesco, E. Ramous Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205 // *J Mater Sci* (2006) 41:7643-7449.
16. Морозова Г.И. Закономерность формирования химического состава γ/γ' -матрицы многокомпонентных никелевых сплавов // Доклады АН СССР. 1991. т. 320. №6. С.1413.
17. Морозова Г.И. Сбалансированное легирование жаропрочных никелевых сплавов // *Металлы*. №1. 1993. С. 38-41.
18. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Висик Е.М., Рассохина Л.И., Тимофеева О.Б. Жаропрочные никелевые сплавы низкой плотности / *Литейное производство*.2012.№6. С. 5-11.
19. Герасимов В.В., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Усовершенствование состава и разработка технологии литья монокристаллических лопаток из жаропрочного интерметаллидного сплава // *Труды ВИАМ: электрон. Научн.-технич. Журн.* 2015.№3. Ст.01. On-line: <http://ww.viam-works.ru>.
20. Морозова Г.И. Компенсация дисбаланса легирования жаропрочных никелевых сплавов // *Материаловедение и термическая обработка материалов*. №12 (690). 2012. С. 52-56.
21. Левин И.Б., Баранова О.А. Повышение жаропрочности сплава ЭП648 за счет внутреннего азотирования // *Сб. Авиационные материалы*. М. ВИАМ. 1990. №1. С. 15-22.
22. X.Z. Qin, J.T. Guo, C. Yuan, G.X. Yang, L. Z. Zhou, H. Q. Ye A mu-Phase behavior in a cast Ni-base superalloy // *J Mater Sci*, 2009. №44, P. 4840-4847. DOI: 10.1007/s10853-009-3738-7

23. A. M. Babakr, A. Al-Ahmari, K. Al-Jumayiah, F. Habiby Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron-Chromium-Nickel (Fe-Cr-Ni) Alloys // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2008, P 127-145.

24. Y. Idell , L.E. Levine, A.J. Allen, F. Zhang, C.E. Campbell Unexpected δ -Phase Formation in Additive-Manufactured Ni-Based Superalloy // JOM 2016, № 3, P 950-959. DOI: 10.1007/s11837-015-1772-2.

УДК 538.951, 620.173

Исследование процессов формования смеси порошков меди и карбида кремния и ее твердофазного спекания

Панькин Н.А., к. ф.-м. н.; Башкайкина А.Н.; Сигачев А.Ф;
Мишкин В.П.; Чистяков Н.И.

panjkinna@yandex.ru

ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева", г. Саранск

Аннотация:

Проведено исследование смеси порошков меди и карбида кремния после одностороннего холодного формования в закрытой пресс-форме и твердофазного спекания методами: рентгенографии, растровой электронной микроскопии, гидростатического взвешивания и анализа диаграмм прессования. Выявлены основные этапы формования и термообработки, их границы и характерные процессы, происходящие на каждом из них.

Ключевые слова:

медь, карбид кремния, диаграмма прессования, предельное давление, механизм формования, усадка, твердофазное спекание

Введение

В изделиях электротехнического назначения (теплоотводящие основания микросхем и IGBT – модулей, электрические контакты силовых приборов и т.д.), в настоящее время, широко используются различные композиционные материалы. Они сочетают в себе высокие физико-механические и физико-термические свойства. Для них характерны высокие значения электропроводности, прочности, твердости, теплопроводности, термической стабильности, дуго-, износо- и коррозионной стойкости при низком коэффициенте линейного расширения. Их практическое применение позволяет повысить эксплуатационные характеристики прибора в составе, которого они используются. Перспективными материалами для подобного применения можно назвать металломатричные композиты «металл – карбид кремния», и в частности – «медь–SiC»[1 – 12].

В большинстве случаев при создании (Cu, SiC) – композиционных материалов используются методы порошковой металлургии. Технологические режимы её основных этапов (прессование, спекание), наряду с составом, будут определять свойства конечного продукта.

Цель настоящей работы – исследование основных процессов происходящих при получении материалов системы «медь – карбид кремния» методами холодного одностороннего формования и твердофазного спекания в инертной среде (аргоне).

Методика получения и исследования

Исходными материалами при получении композита «Cu-SiC» служили порошки SiC (зернистость М63 по ГОСТ 26327-84) и меди (ПМС-1 по ГОСТ 4960-2009). Массовая доля карбида кремния в (SiC, Cu) – порошковой смеси не превышала 30 масс. %.

Формование проводили на машине механических испытания Shimadzu AG-X100kN. При этом, скорость движения верхнего пуансона составляла 2 мм/мин при максимальном давлении не превышающем 750 МПа. На

завершающем этапе прессования проводилась релаксация образца в течение 10 минут. Термическую обработку проводили на установке TMA/SDTA 840 в среде аргона. Она включала в себя три технологических этапа:

- 1) нагрев от комнатной температуры до 900°C со скоростью 5°C/мин;
- 2) выдержка при температуре 900°C (спекание);
- 3) контролируемое охлаждение со скоростью 10°C/мин.

Изучение микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе Quanta 200 i 3D FEI. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах XS-204. Исследование фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в кобальтовом фильтрованном излучении. Коэффициент линейного теплового расширения определяли на установке термического анализа TMA/SDTA 840.

Результаты и их обсуждение

Диаграммы прессования (зависимости плотности ρ от давления прессования p) для порошковых смесей Cu–SiC представлены на рис. 1. Из их данных можно отметить, что плотность спрессованного материала после его извлечения из пресс-формы меньше чем у безпористого (массивного) материала и находящегося в пресс-форме. К росту вышеуказанной разницы приводит уменьшение давления прессования (при фиксированном содержании карбида кремния) и доли порошка SiC (при $p = \text{const}$). Основными факторами её появления можно назвать сложную форму частиц, их размер и высокие механические свойства карбида кремния.

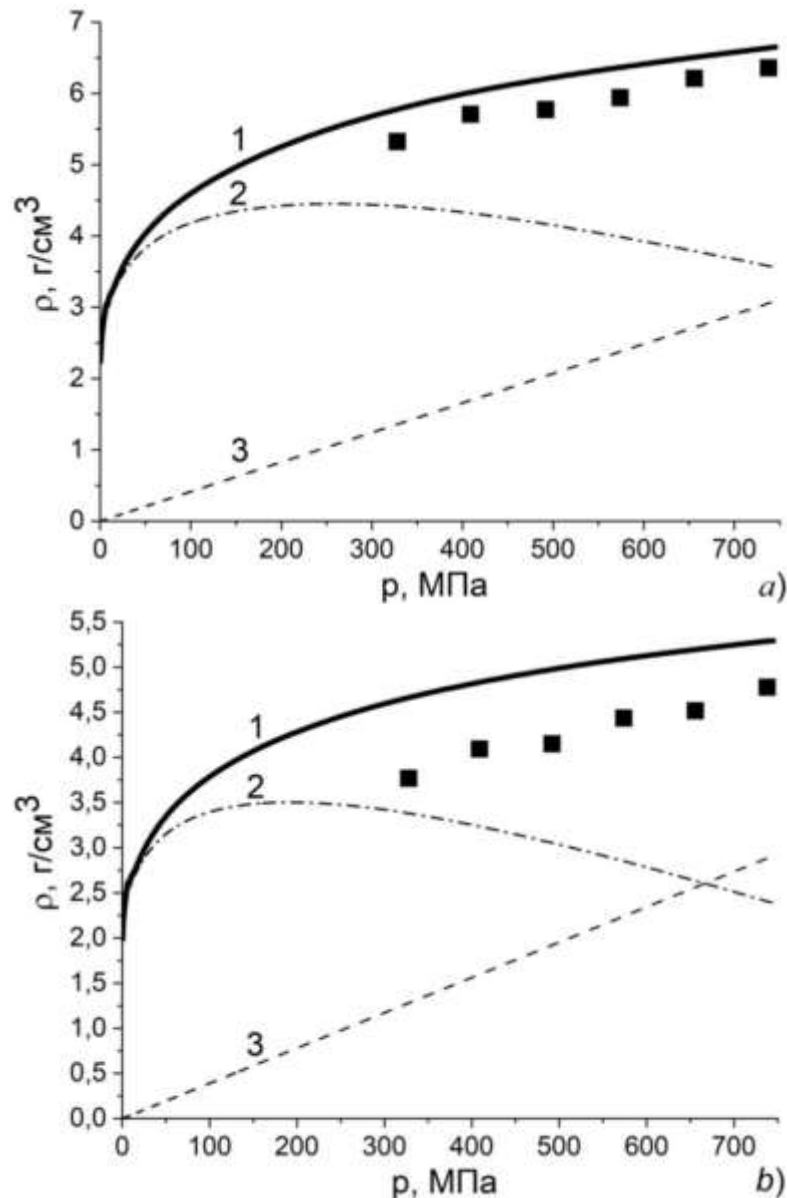


Рисунок 1 - Диаграммы прессования смеси порошков меди и карбида кремния (а) – 10 масс.% SiC; б) – 30 масс.%SiC; ■ – после извлечения; до извлечения: 1 – исходная диаграмма, 2 – вклад укладки/перераспределения структурных элементов, 3 – деформационный вклад)

На основании вышеизложенных экспериментальных данных можно предложить следующую модель формования. Плотность ρ формируемой смеси порошков в каждый момент времени можно представить как суперпозицию взаимного перераспределения/укладки структурных элементов (арки, агломераты, поры и т.д.), образованных частицами меди и карбида кремния $\rho_{раск}$ и их упругой/неупругой деформации, а также материалов исходных

порошков ρ_{def} [13]. При этом ρ_{def} прямо пропорционально давлению прессования p и принимает максимальное значение, равное плотности безпористого образца ρ_0 , при предельном давлении формования p_0 . Также отметим, что напряжения в прессовке уравнивают внешнее (прикладываемое) давление. Это обусловлено тем, что скорость движения пуансона (2 мм/мин) намного меньше соответствующих скоростей распространения упругих волн в меди и карбиде кремния. Таким образом, процесс формования, в нашем случае, можно рассматривать как квазистатический.

На рис. 1 представлены результаты выделения на исходной диаграмме формования вкладов ρ_{pack} и ρ_{def} . При их построении использовались расчетные значения для предельных давлений прессования p_0 . Они были получены при обработке экспериментальных данных с применением логарифмической функции [13].

На начальном этапе формования (давление прессования – до 50 МПа) наблюдается довольно быстрый рост плотности формовки. Он связан со скачкообразным перераспределением и разрушением структурных элементов (арки, мостики и т.д.) образованных частицами меди и SiC. Можно отметить, что ширина первой области не зависит от состава формируемой системы.

Следующей области диаграммы формования соответствует интервал давлений прессования от 50 МПа до $0,45 \cdot p_0$. На этом участке уплотнение за счет укладки также превосходит уплотнение за счет деформации. Верхней её границе соответствует давление, при котором вклады $\rho_{pack} = \rho_{def}$. На данном этапе, пластическая деформация материала частиц меди происходит локализовано. Об этом свидетельствуют данные РЭМ (рис. 2). На фотографиях изломов отмечаются достаточно большие области формовки, где наблюдается присутствие недеформированных частиц меди. Они преимущественно находятся в пространстве образованном агломерацией более крупных частиц карбида кремния.

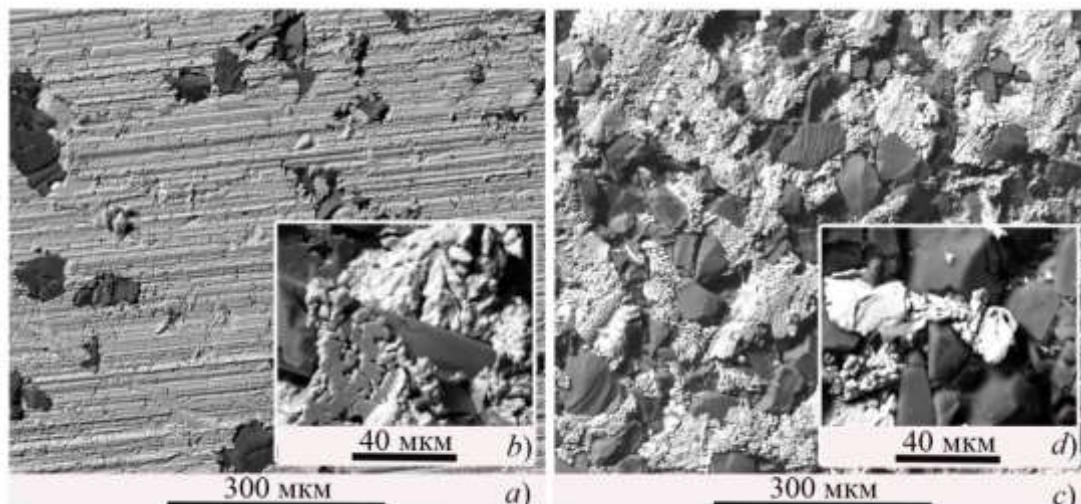


Рисунок 2 - Растровая электронная микроскопия поверхности (а, с) и излома (b, d) порошковых материалов с содержанием карбида кремния 10 масс. % (а, b) и 30 масс. % (с, d). Максимальное давление прессования 740 МПа

При давлениях прессования выше $0,45 \cdot p_0$ вклад ρ_{pack} меньше ρ_{def} . При этом, координационное число первичных структурных элементов порошкового тела достигает своей предельной величины. В данной области давлений прессования наблюдается плавное разрушение структур образованных частицами SiC. Для данной области давлений можно отметить появление системы трещин на частицах SiC и более выражен при больших содержаниях карбида кремния. Данный факт связан с локальным возникновением механических напряжений превышающих соответствующий предел прочности для SiC.

Окончанию данного этапа и процесса формования соответствует предельное давление прессования p_0 , при котором плотность будет соответствовать безпористому образцу ρ_0 . В нашем случае данный предел недостижим. Причинами этого являются ограничения используемого экспериментального оборудования и особенности метода прессования.

На рис. 3 представлены зависимости относительных линейных размеров образцов системы «медь – карбид кремния» от температуры при твердофазном спекании.

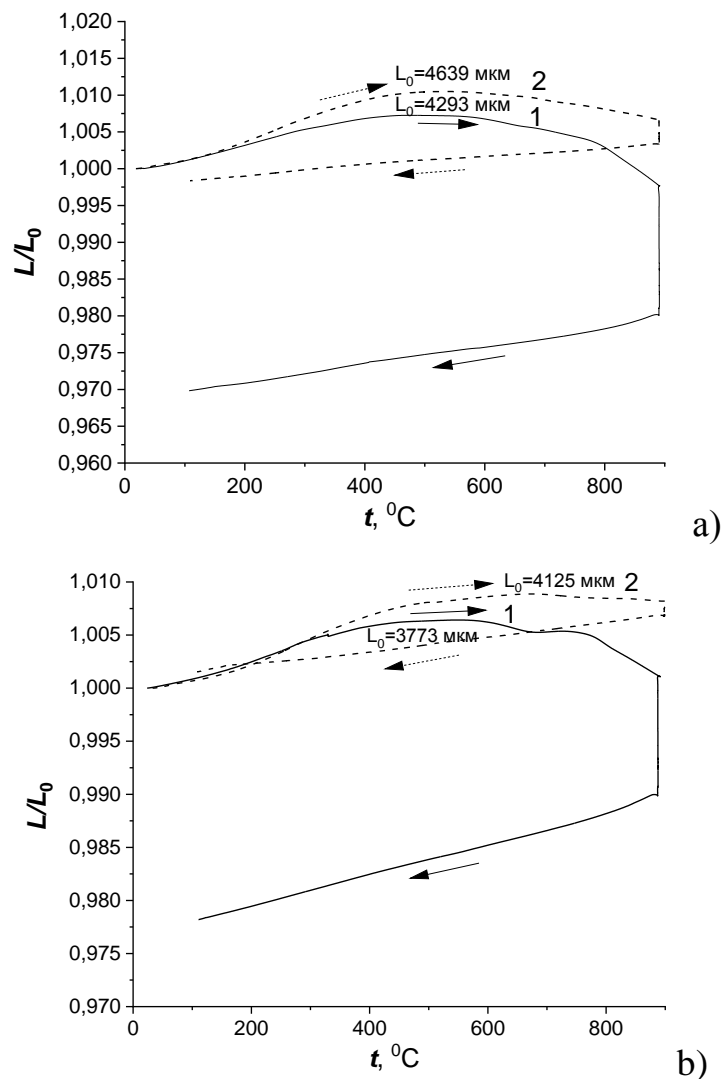


Рисунок 3 - Зависимость линейных размеров (относительные) от температуры для образцов с долей SiC 10 масс. % (1) и 30 масс. % (2), полученных при давлении 320 МПа (а) и 740 МПа (б)

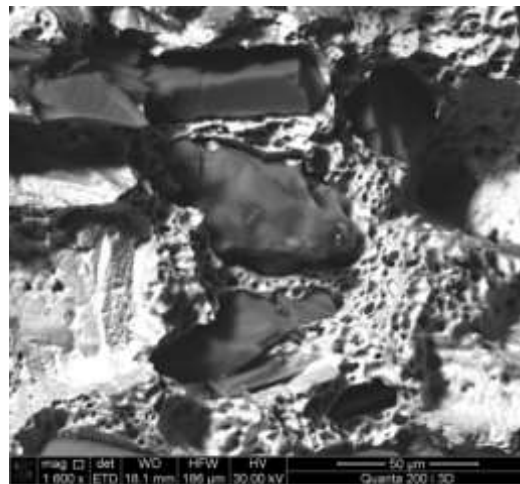
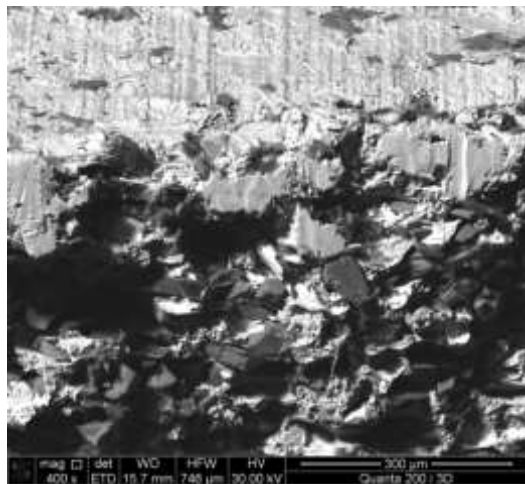
На первом этапе термической обработки (нагрев с заданной скоростью) можно выделить, по крайней мере, два участка: 1) от комнатной до температуры порядка 600 °C, и 2) от 600 °C до 900 °C. Для них характерен различные зависимости линейных размеров от температуры.

На первом участке наблюдается рост линейных размеров образцов, который усиливается после 200°С. Отмечается также, что изменения длины более интенсивно происходят у материалов с большим содержанием в них

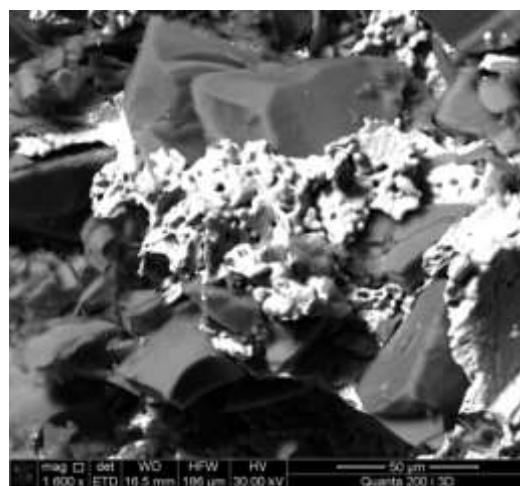
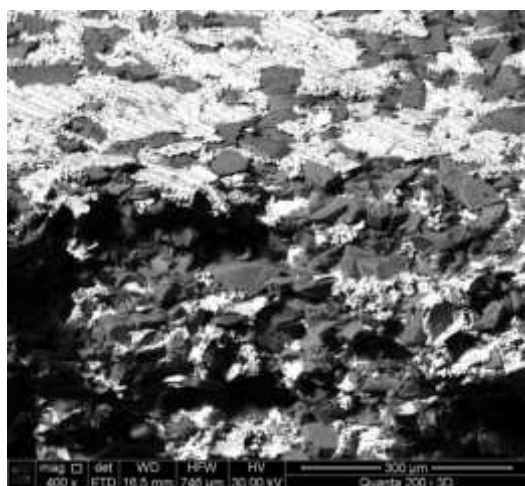
карбида кремния и полученных при меньших давлениях прессования. Данный факт обусловлен исходной пористостью/плотностью образцов перед термической обработкой. В частности, приложение больших давления способствует уменьшению пористости материала. В данном температурном диапазоне (до 600 °С) изменение размеров происходит преимущественно за счет теплового расширения компонентов. Возможно частичное снятие остаточных напряжений в матричном материале, т.к. температуры превосходят температуру отжига для меди.

На втором отрезке (примерно после 600 °С) наблюдается уменьшение линейных размеров образцов. При этом более интенсивно это проявляется для материалов с малым содержанием карбида кремния. Аналогичное справедливо и для второго этапа термообработки - выдержка при конечной температуре (900 °С). Данный факт обусловлен тем, что при используемых температурах в меди происходят рекристаллизационные процессы и отжига. Они сопровождаются интенсивным массопереносом связанным с активизацией поверхностной и объемной диффузий в матричном материале (меди) и вязкого его течения. Это обусловлено тем, что с повышением температуры нагрева возрастают энергетический потенциал и амплитудные колебания атомов в кристаллической решетке меди. Движущей силой того, что происходит усадка при твердофазном спекании, является уменьшение поверхностной энергии. Данный факт приводит к тому, что поровое пространство стремится принять сферообразную форму. При этом исчезают границы между зернами/частицами меди и формируется непрерывная/связанная система матричного материала. Структура из частиц карбида кремния остается дискретной. При этом, при движении материала меди обусловленного диффузионными процессами и существующих в материале остаточных напряжений, возможно смещение и частиц SiC. Все вышперечисленное приводит к тому, что формируется более плотный образец. Об уплотнении материала и сферодизации пор свидетельствуют

данные растровой электронной микроскопии. Её результаты представлены, на рис. 8.



10 масс.% SiC



30 масс.% SiC

Рисунок 8 - Результаты исследования микроструктуры излома (Cu, SiC) - материала после твердофазного спекания. Давление прессования – 740 МПа

Процесс переноса вещества через газовую фазу практически отсутствует (используемые температуры далеки от температуры испарения), но не исключается. Это обусловлено довольно развитой поверхностью исходных частиц меди (см. рис. 1) и их размерами. В частности, в научной литературе имеется достаточно большое количество работ в которых теоретически и экспериментально указывается на понижение температуры

плавления с уменьшением размера - в большей степени это касается частиц нанометрового диапазона.

Для карбида кремния при используемых температурах происходит лишь тепловое расширение. Согласно литературным данным между медью и SiC в данном температурном диапазоне, не отмечается появление дополнительных фаз систем Cu-Si-C. Это характерно для более высоких температур термической обработки.

Данный факт подтверждается проведенными нами рентгенографическими исследованиями. Результаты показывают, что дополнительных кристаллографических фаз, в сравнении с фазовым составом сразу же после формования, не обнаружено.

На заключительном этапе (остывание), при температурах ниже 700°C, происходит близкое к линейному изменение размеров исследуемого материала. Данный факт свидетельствует о существенном уменьшении интенсивности вышеуказанных процессов и изменения обусловлены тепловым расширением.

Заключение

1. Проведено исследование фазового состава смеси порошков после процесса формования. Обнаружено присутствие фаз: меди – с гранцентрированной кристаллической решеткой, 15R-SiC – с тригональной кристаллической решеткой, 6H-SiC с гексагональной кристаллической решеткой. При увеличении давления прессования, появление новых кристаллографических фаз не зафиксировано. Отмечаются лишь изменения в положении их рентгеновских дифракционных линий, и возрастании интегральной интенсивности и уширения. Рентгенографические данные свидетельствуют об отсутствии преимущественного направления при укладке частиц исходных порошков.

2. Плотность спрессованного материала после его извлечения из пресс-формы меньше значений для беспористого и материала, находящегося в

пресс-форме. Вышеуказанные различия обусловлены: сложной формой частиц используемых порошков (дентритная– у медного; осколочная - у карбида кремния), их исходные большие размеры, наличием агломерационных структур, высокими механическими свойствами карбида кремния и упругим последствием.

3. Выделяется три области (по давлению прессования): 1) до 50 МПа; 2) от 50 МПа до $\sim 0,15 \cdot p_0$ (p_0 – предельное давление); 3) выше $0,45 \cdot p_0$. Их границы определяются механическими свойствами материалов используемых порошков и преобладающими процессами (взаимное перераспределение/укладка структурных элементов и их упругая/неупругая деформация, а также материала исходных порошков), происходящими на каждом из них.

4. На зависимости линейных размеров от температуры нагрева выделяются два участка: от комнатной до температуры порядка 600 °С и от 600 °С до 900 °С. Они отличаются характером поведения линейных размеров от температуры.

В первом температурном диапазоне происходит изменение размеров преимущественно за счет теплового расширения. После 600 °С и изотермической выдержке наблюдается их уменьшение. Данный факт обусловлен, прежде всего рекристаллизационными процессами в медной матрице с формированием в ней непрерывной структуры с включением сферообразных пор. Структура из частиц карбида кремния остается дискретной.

5. Отмечается различие значений коэффициента теплового расширения образцов после формования меньше величин и рассчитанных из правила смеси, которое обусловлено наличием значительного объема порового пространства. При тепловом расширении часть расширения частиц происходит в направлении поры. Твердофазное спекание приводит к

существенному увеличению значений КТР, связанного с уплотнением материала при высокотемпературной термической обработки.

Литература

1. Н.В. Севостьянов, И.Ю. Ефимочкин, Н.П. Бурковская, В.В. Дмитриева. Влияние метода получения на теплофизические свойства металлматричного композиционного материала Cu - SiC. // Конструкции из композиционных материалов. 2016. №2. С. 37-41.
2. G. Celebi, EfeS. Zeytin, C. Bindal. The effect of SiC particle size on the properties of Cu-SiC composites. //Materials & Design. 2012. V. 36. P. 633-639.
3. A.S.Prosviryakov. SiC content effect on the properties of Cu-SiC composites produced by mechanical alloying. //Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 632. P. 707-710.
4. M.R. Akbarpour, M. Najafi, S. Alipour, H.S. Kim. Hardness, wear and friction characteristics of nanostructured Cu-SiC nanocomposites fabricated by powder metallurgy route. //Materials today communications. 2019. V. 18. P. 25-31.
5. Y.F. Sun, H. Fujii. The effect of SiC particles on the microstructure and mechanical properties of friction stir welded pure copper joints. //Materials science and engineering: A. 2011. V.528. №16-17. P. 5470-5475.
6. S. Romankov, Y. Hayasaka, I.V. Shchetinin, J.-M. Yoon, S.V. Komarov. Fabrication of Cu-SiC surface composite under ball collisions //Applied surface science. 2011. V.257. №11. P. 5032-5036.
7. M.R. Akbarpour, E. Salahi, F.A. Hesari, A. Simchi, H.S. Kim. Microstructure and compressibility of SiC nanoparticles reinforced Cu nanocomposite powder processed by high energy mechanical milling. //Ceramics international. 2014. V.40. №1. Part A. P. 951-960.
8. Th. Schubert, A. Brendel, K. Schmid, Th. Koeck, W. Zieliński, T. Weißgärber, B. Kieback. Interfacial design of Cu/SiC composites prepared by

powder metallurgy for heat sink applications //Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007. V. 38. №12. P. 2398-2403.

9. G. Sundberg, P. Paul, C. Sung, T. Vasilos. Fabrication of CuSiC metal matrix composites. // Journal of Materials Science. 2006. V. 41, P. 485–504.

10. Н.А. Панькин. Рентгенографическое исследование системы "медь - карбид кремния" после прессования смеси порошков //Прикладная физика. 2019, №3, с. 67-74.

11. G. Celebi, E.M. Ipek, S. Zeytin, C. Bindal. An investigation of the effect of SiC particle size on Cu–SiC composites // Composites Part B: Engineering. 2012. V. 43. №4. P. 1813-1822.

12. S.F. Moustafa, Z. Abdel-Hamid, A.M. Abd-Elhay. Copper matrix SiC and Al₂O₃ particulate composites by powder metallurgy technique. //Materials Letters. 2002. №4-5. P. 244-249.

13. О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева, А.А. Качаев, В.В. Полисадова. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 274 с.

УДК 629.7.023.224

Жаростойкие стеклокерамические и реакционноотверждаемые покрытия для защиты деталей ГТД из жаропрочных никелевых сплавов

Денисова В.С.; Гаврилов С.В.; Власова О.В.;

Малинина Г.А., к.х.н.; Закалашный А.В.

vdenisova@outlook.com

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Создание стеклокерамических и реакционноотверждаемых покрытий является перспективным направлением развития в области защиты деталей из жаропрочных никелевых сплавов и коррозионностойких сталей от высокотемпературной газовой коррозии. Для перспективных серийных двигателей создано жаростойкое высокотемпературное покрытие ВЭС-104М и технология его ремонта. Также разработаны высокотемпературные реакционноотверждаемые покрытия, особенностью которых является возможность их формирования при температурах, близких к рабочим.

Ключевые слова:

стекло, жаростойкость, тетраборид кремния, структура, никелевые сплавы, реакционное отверждение

Введение

Разработка защитных и функциональных покрытий является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения, в особой степени для сферы авиационного двигателестроения [1–2].

В отечественных двигателях широко используются жаростойкие эмали на основе тугоплавких стекол с высоким содержанием SiO_2 (50–60 % масс.). Выбор таких эмалей в качестве защиты от высокотемпературной газовой коррозии обусловлен такими преимуществами, как наличие газоплотной поверхности, предотвращающей проникновение кислорода внутрь сплава, высокая адгезия покрытий к защищаемым материалам, экологичность и безопасность. Для нанесения таких покрытий используется шликерно-обжиговая технология, которая может быть применена для крупногабаритных деталей сложной формы [3].

В настоящее время зарубежными и отечественными учеными ведется разработка различных составов и технологий нанесения высокотемпературных покрытий. Во многих странах активно ведется поиск методов создания термобарьерных материалов, в частности, на основе систем Ni-Cr-Al-Y, Ni-Cr-Al, соединений TiN , Al_2O_3 . Однако наиболее перспективным направлением разработки жаростойких покрытий в условиях отечественной промышленности остаются стеклоэмалевые покрытия для защиты широкого спектра материалов различной природы. Развитие традиционных стеклоэмалевых жаростойких покрытий непосредственно связано с созданием нового класса защитных материалов, формируемых при температурах, близких к рабочим, и работоспособным при температурах 1200–1250 °С. Такие материалы были названы реакционноотверждаемыми покрытиями. Информация о реакционноотверждаемых стекломатериалах и покрытиях на их основе впервые опубликована в работе Goldstein Н.В. и соавторов [3], где рассмотрены составы стекол и технология получения покрытий на их основе для многоразовой плиточной теплозащиты

американского космического челнока. Согласно этой работе, такие стекла получали с помощью термической обработки смеси пористого высококремнеземного стекла и борного ангидрида. Добавкой к указанному стеклу служил тетраборид кремния. Также в качестве добавок рассматривались гексаборид кремния, бор, силициды бора и их смеси. Из полученных шликеров получали покрытие на теплозащитных плитках.

В литературных источниках практически отсутствуют сведения о результатах исследований высокотемпературных реакционноотверждаемых покрытий. Не изучены причины снижения температуры формирования покрытий при повышении температуростойкости таких материалов. Большинство зарубежных разработок предназначено для многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей [4–5]. Для надежной защиты сплавов требуется не только выбор оптимального состава покрытий, но и отработка технологии их нанесения. Распространенными являются сложные вакуумные методы нанесения – физическое осаждение из газовой фазы (physical vapour deposition, PVD) и химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapour deposition, CVD). Безусловно данные методы имеют множество преимуществ, таких как возможность получения тонких покрытий, наличие прочных связей между покрытием и сплавом, защита широкой номенклатуры сплавов. Однако в сравнении с жаростойкими эмалями применение таких покрытий ограничивается высокой стоимостью их получения: применяется дорогостоящее оборудование с высоким уровнем энергопотребления [6–8]. Эти проблемы в условиях отечественной промышленности можно решить заменой на более дешевое оборудование, которое одновременно будет обеспечивать снижение оптических и электрических потерь, отсутствие дефектов, как внутри, так и на границах слоев, а также стабильность и надежность производственного процесса. Кроме того, PVD характеризуется высоким уровнем повреждений в приграничной части контактирующих слоев. Частицы с высокой энергией

бомбардируют поверхность, накапливая напряжения и дефекты, что приводит к увеличению скорости рекомбинации носителей, и, соответственно, уменьшению эффективности фотоэлектрического преобразования. CVD в свою очередь имеет очень низкую пропускную способность, что вынуждает производителя иметь десятки CVD камер, расходующих огромное количество электроэнергии. Методы ионно-плазменного и газопламенного напыления, получившие развитие в настоящее время, пригодны для получения толстых пористых пленок, что недопустимо для решения проблем по созданию покрытий для защиты материалов от окисления при эксплуатации, так как такие покрытия не исключают диффузию кислорода из атмосферы.

Таким образом, разработка жаростойких покрытий на основе тугоплавких стекол и тетраборида кремния является актуальным направлением, так как позволит получать покрытия, обладающие преимуществами жаростойких эмалей и реакционноотверждаемых материалов с пониженными температурами обжига.

Для защиты от высокотемпературной газовой коррозии теплонагруженных деталей камеры сгорания газотурбинных двигателей применяются жаростойкие стеклокерамические покрытия, регламентирующие окисление сплавов и являющиеся барьером на пути агрессивных сред.

В процессе рихтовки, сборки, транспортировки и эксплуатации деталей возможно образование дефектов – сколов, что значительно снижает защитные свойства покрытия. Теплонагруженные детали с дефектами покрытия не допускаются к эксплуатации, что вызывает необходимость повторного нанесения покрытия и высокотемпературного обжига. Повторное нанесение и обжиг приводят к снижению качества и надёжности деталей, повышению трудоёмкости, расходу электроэнергии, а также дополнительному расходу материалов. Создание безобжиговой технологии

ремонта позволит повысить ресурс работы деталей ГТД, а также значительно снизить трудоемкость и энергоемкость восстановления покрытий.

Во ФГУП «ВИАМ» для защиты деталей камеры сгорания из высокожаропрочного никелевого сплава ВЖ171 разработано жаростойкое стеклокерамическое покрытие ВЭС-104М. В конструкции камеры сгорания перспективного двигателя высокоскоростного вертолета предусматривается применение наряду со сплавом ВЖ171 жаропрочного никелевого сплава ЭП648, поэтому необходима разработка технологии нанесения на него покрытия ВЭС-104М, а также технология ремонта этого покрытия.

Разработанные в ФГУП «ВИАМ» отечественные ремонтные эмали холодного отверждения ВЭС-103 Р и ЭВР-2 для оперативного восстановления работоспособности серийных жаростойких покрытий имеют жаростойкость при рабочей температуре 1000 °С до 70 часов, что не позволяет их применять для ремонта покрытий типа ВЭС-104М с рабочей температурой выше 1100 °С. За рубежом технологий ремонта жаростойких покрытий не существует.

Материалы и методы исследования

Для разработки стеклокерамических покрытий и освоения технологии их ремонта также проводился ряд исследований. С целью подтверждения возможности получения высоких защитных свойств покрытия ВЭС-104М на сплаве ЭП648 проведены испытания образцов сплава ЭП648 с покрытием ВЭС-104М на жаростойкость при 1000 °С и термостойкость по режиму 1000 °С ↔ 20 °С, 1 цикл – 5 мин. Образцы выдерживали при 1000 °С в течение 5 ч и проводили оценку поверхности на отсутствие разрушения в виде сколов, прогаров и других дефектов покрытия. Испытания на термостойкость проводили на 10 образцах. Режим испытаний – 1000 °С ↔ 20 °С, 1 цикл – 5 мин.

Также в работе исследованы особенности структуры реакционноотверждаемых покрытий на основе тугоплавких стекол и

тетраборида кремния. Основой покрытия служит смесь тугоплавкого многокомпонентного стекла (матричного) в барийалюмосиликатной системе и стекла стехиометрического состава $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ (модифицирующего). Тетраборид кремния вводили в исследуемые составы в количестве 0–5 % масс. В качестве подложки применяли современный жаропрочный никелевый сплав ВЖ171 [9]. Маркировку образцов производили в соответствии с массовой долей исходного компонента в исследуемом составе, где первое число – массовый процент матричной фритты, второе число – массовый процент модифицирующей фритты, третье число – массовый процент тетраборида кремния.

Одним из наиболее эффективных методов исследования является сканирующая электронная микроскопия. Для исследования микроструктуры выбран режим отраженных электронов (BSE – Back-Scattered Electron), который считается наиболее информативным. Данный метод позволяет идентифицировать структурные элементы покрытий, так как контраст изображений выбранного метода зависит и от рельефа образца, и от электронной плотности.

Исходные компоненты и полученные покрытия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA 3 XMU. Рентгеноспектральный микроанализ проводили на энергодисперсионном детекторе X-MAX 50 STANDARD. Количественная обработка полученных структур проводилась с применением программного обеспечения анализа изображений ImageScope Color.

Порошкообразные образцы исходных компонентов исследуемых покрытий помещали на поверхность токопроводящей ленты на основе углерода, приклеенной к держателю для образцов. Образцы сплава ВЖ171 с исследуемыми покрытиями крепили к держателю углеродной лентой с последующим ионно-плазменным травлением в установке JFC-1100 (JEOL) продолжительностью 5 минут. С целью уменьшения скопления заряда на




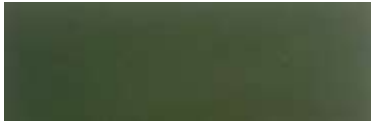












поверхность образцов для микроструктурных исследований наносили слой золота толщиной 20 нм в вакуумной установке Q150R ES (Quorum Technologies), для рентгеноспектрального анализа наносили слой углерода толщиной 25 нм.

Результаты

Разработанная технология нанесения жаростойкого стеклокерамического покрытия ВЭС-104М на жаропрочный никелевый сплав ЭП648 для защиты от высокотемпературной газовой коррозии обеспечивает уровень термостойкости покрытия на сплаве ЭП648 по режиму 1000 °С↔20 °С (1 цикл – 5 мин) не менее 300 термоциклов, что превышает российский аналог – ремонтную эмаль ВЭС-103Р по термостойкости (по режиму 1000 °С↔20 °С) в 7 раз и по жаростойкости (при температуре 1000 °С) на 43 %. Преимуществом этой технологии может быть снижение окисляемости жаропрочного сплава ЭП648 на 6–8 % и повысить срок службы изделий в 1,5–2 раза.

Был подобран состав суспензии и разработана безобжиговая технология ремонта этого покрытия для защиты никелевых сплавов высокожаропрочного ВЖ171 и жаропрочного ЭП648. Исследовалось влияние различных пленкообразующих компонентов на свойства покрытия (вязкость, температура и время формирования, сплошность). Наилучшими свойствами обладает клей ПВА, обеспечивает плотное бездефектное покрытие и формируется при комнатной температуре. Оценивалось время формирования покрытия, наличие дефектов, температура отверждения. В таблице 1 приведены фотографии поверхности образцов с после формирования покрытия. Выявлено, что оксид никеля обеспечивает наличие плотной бездефектной поверхности после проведения ремонта покрытия, также отсутствуют сколы и вспучивания.

Таблица 1 – Внешний вид образцов суспензий на основе клея ПВА и различных модифицирующих добавок на сплавах ВЖ171 и ЭП648 после термообработки

Модифицирующая добавка	Внешний вид на сплаве ЭП648 после формирования при 1000 °С, 1 час	Внешний вид на сплаве ВЖ171 после формирования при 1100 °С, 1 час
SiB_4		
NiO		
CoO		
SiC		
Si_3N_4		
$\text{B}_{\text{аморф}}$		
$\text{Si}_{\text{крист}}$		
MoSi_2		

Формирование суспензии при комнатной температуре в течение 5 часов обеспечивает достаточную адгезию со сплавом. При повышении температуры наблюдается отслаивание в виде мелких чешуек.

В случае ремонта покрытия технология обеспечивает термостойкость сплава с покрытием не менее 100 циклов термоциклов (1 цикл – 5 мин, для сплава ВЖ171 по режиму $1100\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, для сплава ЭП648 по режиму $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Испытания на жаростойкость устанавливают работоспособность сплавов с ремонтным покрытием в стационарных условиях не менее 100 часов (для сплава ВЖ171 при температуре $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, для сплава ЭП648 при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Полученное ремонтное покрытие формируется при температуре не выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ и показывает свойства, лучше аналогового покрытия – ремонтной эмали ВЭС-103Р (жаростойкость выше в 1,8 раза, термостойкость – в 2,4 раза).

Испытания на жаростойкость образцов сплава ЭП648 со стеклокерамическим покрытием ВЭС-104М с ремонтом дефектов при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ под воздействием газовых потоков установили эффективность защитного действия этого покрытия и обеспечение окислительной стойкости в течение 50 часов при скорости потока 40 м/с .

Технология была опробована на образцах и деталях и показала, что ремонтное покрытие полностью формируется при комнатной температуре в течение 5 часов. Следовательно, покрытие снижает затраты на дорогостоящее оборудование и не требует использования энергоемких операций.

Также в работе исследованы жаростойкие реакционноотверждаемые покрытия, особенностью которых является пониженная температура формирования.

Эту температуру в наибольшей степени определяет химический состав покрытия, однако контролируемым параметром в том числе является гранулометрический состав шликера наносимого покрытия, так как слишком

быстрое оплавление мелких частиц или медленное оплавление крупных частиц шликера приведет к образованию недопустимых дефектов защитного слоя покрытия.

В составе матричной фритты выявлены Si, Al, O, Ba, Ca, Ti, Mg, оксиды и карбонаты которых применялись в качестве шихтовых материалов. Отмечено, что в этой фритте можно выделить крупную и мелкую фракцию частиц ($S_{cp} = 150 \text{ мкм}^2$ и $S_{cp} = 0.94 \text{ мкм}^2$ соответственно). При проведении высокотемпературного обжига оплавление и смачивание расплавом покрытия сначала будет определять оплавление мелких частиц и образование жидкой фазы, а затем оплавление крупных частиц.

Порошок тетраборида кремния характеризуется достаточной степенью монодисперсности и химической чистоты: обнаружено 84,4 % ат., кремния 8 % ат. и незначительное количество кислорода и титана.

С помощью элементного анализа частиц модифицирующей фритты выявлено наличие кислорода, алюминия, кремния (более интенсивные пики) и бария (менее интенсивные пики).

По проведенным исследованиям процессов структурообразования в покрытиях после 1 минуты обжига отмечено отсутствие сцепления между покрытием и защищаемым материалом, однако слой покрытия уже достаточно спечен, в связи с чем скалывается единым слоем с поверхности сплава. После 1,5 минут обжига покрытие уже достаточно сцеплено с металлом, также отсутствует скалывание после выгрузки из печи обжига, остывании и последующем травлении. После 3 минут обжига исследованные покрытия приобретают стеклянную огнеполированную поверхность без видимых дефектов. С помощью анализа изображений установлено несколько стадий формирования поверхности покрытия: во время начальной стадии (1,5 минуты) происходит образование макроструктуры в виде ориентированных волн (на основании изображений составов 99-0-1, 98-0-2, 97-0-3), при последующей обработке происходит сглаживание поверхности за счет

растекания расплава покрытия по субстрату (наиболее явно процесс формирования отражен на изображениях с увеличением $\times 100$).

Результаты элементного анализа свидетельствуют о том, что темные участки являются неокисленными частицами тетраборида кремния. Светлые участки, идентифицируемые как фазы модифицирующего стекла $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$. матричное и модифицирующее стекла обладают близким составом и химическим сродством, однако в процессе обжига не происходит полного их смешивания. Такое смешивание барийалюмосиликатных стеклофаз закономерно и ярко проявляется в составах с 10 % масс. и 15 % масс. модифицирующего стекла $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ [10–15].

Для описания вязкоупругих свойств стекол применяются элементы Фойгта-Кельвина или несколько элементов Максвелла, однако для описания исследованных реакционноотверждаемых покрытий актуальным является применение комплексных моделей вязкоупругости и проведения исследований методом просвечивающей микроскопии.

При термообработке происходит частичное окисление сплава с образованием рыхлого подокалинного слоя, обедненного легирующими элементами, а также зон внутреннего окисления. Для образца с покрытием, прошедшего аналогичную термообработку, характерно равномерное распределение упрочняющей фазы нитридов по всему объему защищаемого материала, что свидетельствует об исключении диффузии кислорода и окисления сплава за счет применения покрытия. Между покрытием и сплавом присутствует промежуточный слой толщиной около 2–3 мкм, состоящий из продуктов реакций компонентов покрытия, окалины и компонентов сплава. Наличие промежуточного слоя способствует увеличению адгезии покрытия к сплаву и улучшению эксплуатационных свойств покрытия.

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.т.н. Солнцеву С.С., а также за помощь в обработке результатов коллегам по научному коллективу к.х.н. Г.А. Малининой, Е.В. Куршеву, С.Л. Лонскому.

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

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и бериллиевых сплавов //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 1. Ст. 5. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 03.02.2019).
3. Howard E. Goldstein, Leiser D.B. and Katvala V. Reaction cured borosilicate glass coating for low density fibrous silica insulation. Borate Glasses: Materials science research. Volume 12. Plenum press, New York and London, 1978. P.623 – 634.
4. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
5. Meng Wang, Xiaolei Li, Dong Su, Huiming Ji, Huijie Tang, Zhihao Zhao, Jian He. Effect of glass phase content on structure and properties of gradient

MoSi₂-BaO-Al₂O₃-SiO₂ coating for porous fibrous insulations // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 657. P. 684-690.

6. Minghui Chen, Shenglong Zhu, Fuhui Wang. High temperature oxidation of NiCrAlY, nanocrystalline and enamel-metal nano-composite coatings under thermal shock // Corrosion Science. 2015. №100. P. 556-565.

7. Wu Yongbin, Ma Xiaofei, Zhang Huazhen, Zhou Yang. A New High Emissivity Coating on Ni-Based Superalloy Substrate // Rare Metal Materials and Engineering. 2016. V. 45. I. 3. P. 588-592.

8. Денисова В.С., Соловьёва Г.А. Жаростойкое стеклокерамическое покрытие для защиты деталей камер сгорания газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии, 2016. №4 (45). С. 18-22. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-18-22.

9. Лукина Е.А., Овсепян С.В., Давыдова Е.А., Ахмедзянов М.В. Структурные особенности жаропрочного сплава на основе системы Ni-Co-Cr, упрочняемого объёмным азотированием // Цветные металлы. 2016. № 7 (883). С. 76-82.

10. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 329-343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.

11. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» /Под общ. ред. Е.Н. Каблова М.: Фонд "Наука и жизнь". 2013. 128 с.

12. Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. Влияние добавок стекол системы BaO-Al₂O₃-SiO₂ на свойства реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. №1. Ст. 11. URL:

<http://www.viam-works.ru> (дата обращения 09.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-11-11.

13. Солнцев С.С., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Армированные жаростойкие стеклоэмали для камер сгорания газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 26–29.

УДК 678.073

Двуматричные материалы с регулируемыми функциональными свойствами, полученные методом послойного синтеза (FDM-печать)

Сорокин А.Е., к.т.н.; Пыхтин А.А., к.т.н.; Ларионов С.А.; Краев И.Д.

nanocntpolimer@gmail.com

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

В докладе приведены основные результаты второго этапа научно-исследовательской работы, проводимой в рамках проекта РФФИ 18-03-00371. Отработаны технологии получения термопластичного филамента на основе АБС-пластика и углеродных нанотрубок (нативных и нековалентно функционализированных). Определены оптимальные рецептуры, геометрическая структура и технологические параметры FDM-печати темплейтов. Отработан синтез сложной никеллатной керамики $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$. Разработан состав термореактивного связующего для пропитки темплейтов. Исследованы радиофизические свойства полученных изделий.

Ключевые слова:

термопластичный филамент, аддитивные технологии, 3D печать, УНТ, FDM, АБС-пластик, удельное сопротивление, структура

Введение

Полимерные материалы широко применяются в различных отраслях машиностроения, в том числе в авиационной, космической технике, автомобиле- и судостроении, атомной энергетике и медицине, благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных и технологических свойств. Для них характерны высокие прочностные и деформационные характеристики, низкая плотность, устойчивость к различным видам химических воздействий, диэлектрические свойства и т.д. Эти материалы характеризуются низкой плотностью, стойкостью к химическим и физическим воздействиям, хорошими диэлектрическими показателями, технологичностью и т.д. [1-5].

Традиционные технологии переработки полимерных материалов (литье под давление, экструзия, прессование, вакуумное и автоклавное формование и др.) имеют ряд недостатков, такие как необходимость выделения больших производственных площадей, подвода различных коммуникаций, дорогостоящей формирующей оснастки, высокую трудоемкость и энергопотребление, большое количество отходов и т.п.

Зачастую при разработке нового типа изделий возникает необходимость в опытных образцах или так называемых моделях-прототипах изделия, его отдельных деталей и узлов, в том числе для проведения испытаний, подтверждающих их работоспособность в предполагаемых условиях эксплуатации. Использование АТ в данном случае является наиболее целесообразным с экономической точки зрения [6-10].

Аддитивные технологии (АТ, 3D-печать) в настоящее время достаточно широко применяются для прототипирования (rapid prototyping), так как позволяют быстро изготовить трехмерные опытные образцы конструкции, которые затруднительно изготовить с применением традиционной технологии и проанализировать их свойства до начала массового производства [11-13]. С ростом доли конечных изделий, изготовленных методами 3D-печати, возрастает потребность в

использовании материалов с армирующими и/или функциональными наполнителями. При этом доля непрерывно армированных материалов [14,15] составляет значительно меньшую долю, чем модифицированных наночастицами.

Для модификации используют наполнители различной природы: магнитные наполнители [16-19], древесные опилки [18, 20], углеродные нанотрубки (УНТ) [21,24,25,26-28,29], наноразмерный оксид титана, металлы [18,26], углеродные нановолокна [22,23], технический углерод [29], рубленое углеродное, стеклянное, базальтовое, арамидное волокно и т.п. [26] Наибольший интерес представляют УНТ, поскольку они способны не только повышать прочностные характеристики материалов, но и придавать им функциональные свойства (электропроводность, гидрофобность, поглощение электромагнитного излучения и т.п.). Также использование УНТ позволяет достичь порога перколяции при очень низкой концентрации наполнителя [30]. Однако введение УНТ в полимерную матрицу приводит к ухудшению ее перерабатываемости, ввиду резкого возрастания вязкости материала.

Филамент, модифицированный УНТ может быть, в том числе использован для создания методом послойного синтеза структур с заданным пространственным распределением активных компонентов, которое в свою очередь позволит регулировать радиофизические свойства материала [31,32], что позволит обеспечивать улучшенную электромагнитную совместимость различных приборов и аппаратуры.

Целью данной работы было исследование влияния нативных и нековалентно модифицированных углеродных нанотрубок на функциональные и эксплуатационные свойства филаментов на основе АБС марки 2525-31 применительно для FDM-печати, а так же для характеристики терморезистивного связующего наномодифицированного частицами активной керамики.

Настоящая работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 10.15 Высокопроизводительные аддитивные технологии изготовления деталей и изделий из термопластичных материалов функционального назначения («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1,3].

Объекты исследования

Полимерные матрицы: акрилонитрилбутадиенстирол АБС марки 2525-31 (ОАО «Пластик Узловая», Россия), эпоксидный олигомер марки ЭД-22 (ГОСТ 10587-84), Лапрол 2002Д, СКТН-А.

Нанонаполнители: углеродные нанотрубки УНТ марок: нативные «Таунит-М». Для нековалентной функционализации УНТ были использованы модификаторы (диспергаторы) Tego Dispers 690 и MC51. Для синтеза порошка сложной никеллатной керамики $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ (LSNO) были использованы La_2O_3 , $SrCO_3$, $NiCO_3$. Характеристики исследованных материалов приведены в таблицах 1-5.

Таблица 1- Характеристики АБС-пластика марки 2525-31

Характеристики	Значения
Прочность при растяжении, МПа, 20 °С	35,3
Относительное удлинение при разрыве, %	25,0
Температура размягчения по ВИКа, °С	96,0
Показатель текучести расплава, г/10 мин	20,0 (при 220 °С и нагрузке – 98 Н), 10 мин)

Таблица 2 -Свойства исследуемых УНТ

Характеристика	Значения
Внешний диаметр, нм	8-30
Внутренний диаметр, нм	5-15
Длина, мкм	≥ 20
Общее количество примесей, % начальное	≤ 5
после очистки	≤ 1
Удельная поверхность, м ² /г	≥ 270
Насыпная плотность, г/см ³	0,025-0,06
Наличие функциональных групп	нет

Таблица 3- Характеристики кремний-органического каучука СКТН-А

Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года

Характеристики	Значения
Кинематическая вязкость, сСт	1000-80000
Потеря массы при сушке, %	2-6
Термостабильность, % при температуре 250±20С, не более	2
Температура вспышки, 0С	150
Температура самовоспламенения, 0С	480
Растворимость	Хорошо растворим в органических растворителях

Таблица 4 - Характеристики полиуретана Лапрол 2002Д

Характеристика	Значения
Гидроксильное число, мг КОН/ г, в пределах	50-56
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,08
рН, ед, в пределах	6-8
Вязкость динамическая при 25 °С, мПа • с	300-400
Массовая доля воды, %, не более	0,1
Цветность в единицах Хазена, не более	150
Массовая доля калия, мг/дм ³ , не более	5

Таблица 5 –Характеристики эпоксидного олигомера марки ЭД-22

Характеристики	ЭД-22
	Высший сорт
Внешний вид	Низковязкая, прозрачная
Цвет по железо-кобальтовой шкале, не более	3
Массовая доля эпоксидных групп, %	22.1 - 23.6
Массовая доля иона хлора, %, не более	0.001
Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	0.2
Массовая доля гидроксильных групп, %, не более	1.0
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0.1
Динамическая вязкость, Па*сек, при (25±0.1)°С при (50±0.1)°С	8 - 12 -
Температура размягчения по методу «кольцо и шар», °С, не выше	-
Время желатизации, час., не менее	18

Методы исследования

Для оценки влияния функционализации на свойства филамента были проведены исследования по определению водопоглощения (ГОСТ 4650-2014) и прочности в условиях срезающих напряжений (на универсальной испытательной машине Testometric 500).

Сколы образцов филаментов исследовали на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU (режим вторичных (SE) электронов) по МИ 1.2.042-2011. Поверхность сколов филаментов подвергались ионно-плазменному травлению (на установке JFC-1100 [JEOL]), после напыляли золото ≤ 10 нм (Q150R ES Quorum Technologies).

Измерения сопротивления образцов проводились на мультиметре Актаком АМ-1109. К торцам цилиндрических образцов крепились токопроводящие шины, подсоединялись контактные клеммы и производили измерения сопротивления образца, после чего значения пересчитывались с учетом геометрии образца.

Определение температуры стеклования АБС-пластика и нанокompозитов осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC-1 Mettler Toledo. (температура от 40 до 220 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин).

Нами показано, что на распределение УНТ в полимере влияет сродство их поверхности с матрицей, то для исследования были выбраны две формы наполнителя: нативные и функционализированные алкильными группами УНТ.

Контроль размера наночастиц керамики LNSO проводился методом динамического светорассеяния *DLS*. Размер частиц, определенный методом динамического светорассеяния, для всех исследованных систем составил 600-800 нм.

Исследование возможностей получения термопластичного филамента, содержащего нековалентные модификаторы, исследование его технологических свойств при печати

Филаменты электропроводящих полимерных нанокомпозитов для FDM печати темплейта получали путем смешения в расплаве полимерного материала марки АБС 2525-31 и УНТ. Смешение производили в лабораторном смесителе типа «Брабендер», полученные агломераты измельчались в молотковой дробилке «Молот 200». Методом экструзии на линии Rheoskam (в состав линии входят: экструдер, намоточное устройство с измерительным модулем Zumbach ODAC 16 XY) были изготовлены полимерные нити диаметром $1,75 \pm 0,15$ мм. В процессе экструзии концентрация УНТ была снижена до 5% путём добавления чистого АБС пластика марки 2525-31. При изготовлении полимерных нитей для композиций содержащих в своём составе диспергаторы наблюдалось увеличение хрупкости полимерной нити, причём, в случае с МС51 в процессе намотки на приёмную катушку происходили многократные обрывы полученной нити. Однозначно следует отметить, что композиция с МС51 является низко технологичной и не обеспечивает получение непрерывной полимерной нити.

Для оценки влияния функционализации на свойства филамента были проведены исследования по определению твердости (по Шору ГОСТ 23677-79), водопоглощения (ГОСТ 4650-2014), удельного электрического сопротивления (ГОСТ 7229-76) и прочности в условиях срезающих напряжений (на «Testometric 500»). Характеристики исследованных филаментов на основе АБС наполненных УНТ приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Основные характеристики филаментов на основе АБС и УНТ

Композиция	Твердость по Шору	Водопоглощение за сутки, %	ρ , Ом•м	Разрушающее напряжение при срезе, Н/мм ²
АБС	77	1,2	диэлектрик	53
АБС + 1% УНТ	80	1	2686061	40,7

Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года

АБС + 2,5% УНТ	79	1,1	4635	47,9
АБС + 5% УНТ	79	1,2	2290	51,6
АБС + 1% УНТ + МС51	78	1,1	2204626	51,3
АБС + 2,5% УНТ + МС51	81	0,9	22252	47,3
АБС + 5% УНТ + МС51	80	0,7	5983	49,8
АБС + 1% УНТ + TEGO Dispers 690	78	0,9	517617	51,5
АБС + 2,5% УНТ + TEGO Dispers 690	81	1,2	2908	40
АБС + 5% УНТ + TEGO Dispers 690	81	1,3	1457	48,3

Определение твердости образцов нанокompозита проводили на приборе модели ИТ 5069 УХЛ 4.2. В ходе исследования было установлено, что введение функционализированных УНТ увеличивает значение твердости по Шору в среднем на 4%. (Таблица 6)

При введении нативных УНТ в АБС марки 2525-31 удается снизить среднесуточное влагопоглощение на 8-15%, введение УНТ модифицированных Tego Dispers 690 снижает на 25%, однако при увеличении концентрации влагопоглощение увеличивается. Использование в качестве модификатора МС 51 позволяет снизить влагопоглощение на 10-40%, что является весомым преимуществом для данного материала. (Таблица 6).

Исследование электрофизических свойств филаментов наполненных углеродными нанотрубками показало, что с ростом концентрации сопротивление образцов падает. Это может быть вызвано образованием перколяционного контура при ~ 2,5% масс. УНТ. Значения удельного электрического сопротивления для всех исследованных нанокompозитов приведены в таблице 6.

Определение прочностных показателей филаментов наполненных УНТ проводили на испытательной машине «Testometric 500» со скоростью испытания 100 мм/мин. Данные приведены в таблице 6. Введение

углеродных нанотрубок в концентрационном интервале от 1 до 5% масс. приводит к снижению прочности на 5-20%.

В результате поиска оптимальной рецептуры, обеспечивающей необходимый уровень функциональных свойств филаментов, были выбраны композиции, содержащие: 5 масс.% углеродных нанотрубок (нативных и модифицированных).

Определение оптимальных режимов печати

Для FDM-печати использовался 3D принтер Magnum Creative 2 PRO. Печать проводилась при температуре сопла 240-260 °С сплошным заполнением с ориентацией нити между слоями $\pm 45^\circ$. Толщина слоя печати составляла 0,1 мм. В качестве основания для печати использовано боросиликатное стекло с предварительно нанесённым растворным методом адгезивным слоем из пластика. В процессе печати основание обогревалось до температуры 90-100 °С. Образцы размерами 100×100×4 мм различной топологии (рисунок 1 а,б).

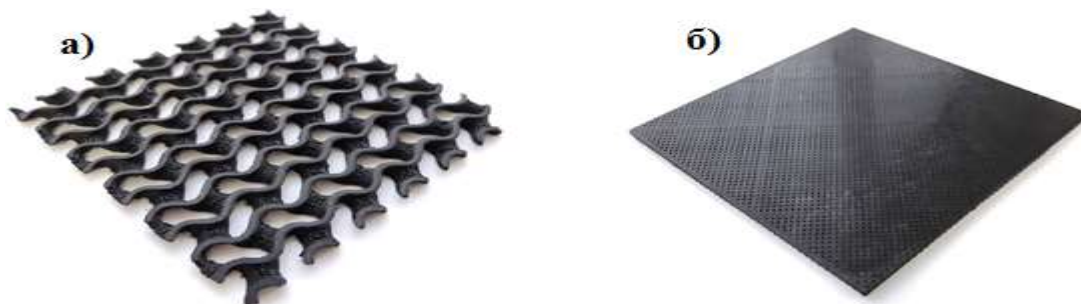


Рисунок 1 – Образцы изготовленные из АБС 2525-31 и модифицированные УНТ с помощью 3D принтера Magnum Creative 2 PRO по FDM аддитивной технологии: а) Крупноячеистая сложная сетка; б) Мелкоячеистая сетка

При выбранных параметрах печати нанокompозит УНТ/АБС демонстрирует высокие характеристики размеростабильности и монолитности заполнения детали; отсутствуют расслоения, что свидетельствует о высокой адгезии нанокompозита к материалу подложки.

В качестве основания для печати использовано боросиликатное стекло с предварительно нанесённым растворным методом адгезивным слоем из

пластика. Для компенсации усадочных напряжений в процессе печати подложка обогревалась до 90 °С.

Измерение электрофизических и магнитных характеристик компонентов

Оценка радиотехнических характеристик осуществлялась путем исследования коэффициентов отражения (КО) ЭМИ осуществлялось в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц с использованием измерителя КСВН панорамном Р2-61 с рупорной антенной с размером апертуры 100*100 мм. Образцы располагались на металлической отражающей подложке. Схема измерительного стенда приведена на рисунке 2.

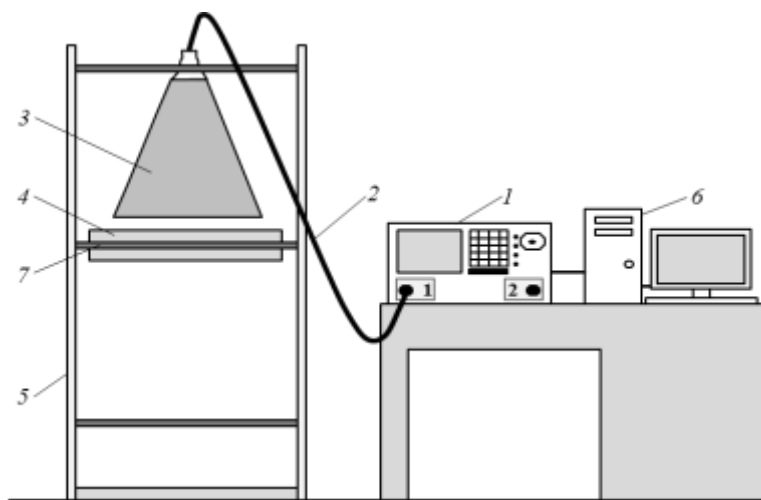


Рисунок 2. Функциональная схема стенда для измерения коэффициента отражения экспериментальных образцов в заданном частотном диапазоне: 1 – анализатор цепей векторный; 2 – кабель СВЧ; 3 – приемо-передающая антенна; 4 – экспериментальный образец; 5 – стойка для установки антенн и перемещения образца; 6 – персональный компьютер; 7 – эквивалент отражателя с $\rho=1$ Ом·м

Для оценки радиотехнических свойств с помощью 3D принтера Magnum Creative 2 PRO по FDM аддитивной технологии изготовлены образцы размером 100×100×4 мм различной топологии (рисунок 1 а,б). Использовались темплейты с квадратными ячейками размером 4×4 мм, а также сложнопрофильной структурой с частичным перекрытием слоёв. Принципиальное отличие темплейтов характеризуется тем фактом, что при создании двуматричного образца в случае с квадратной ячейки наполнитель

изолирован строго в границах ячейки, образуя дискретную структуру, во втором случае наполнитель образует непрерывную фазу в объеме образца.

Образцы темплейтов, отпечатанные из чистого АБС - пластика марки 2525-31, являются радиопрозрачным материалом, характеристики которого изменяются только при введении УНТ. Положение образцов показано на рисунке 3.

Таблица 7 –Результаты исследований радиофизических свойств темплейтов (мелкая сетка, ячейка 0,4 мм). Образцы размером 100×100×4 мм

Состав	Частота									
	8		9		10		11		12	
	Коэффициент отражения									
	Дб	%	Дб	%	Дб	%	Дб	%	Дб	%
УНТ 5%	-6,2	48.97	-5	56.23	-4	63.09	-3,8	64.56	-3,5	66.83
УНТ 5% Tego Dispers 690	-6	50.11	-5,1	55.59	-4,1	62.37	-3,8	64.56	-3,5	66.83
УНТ 5% MC51	-6,2	48.97	-5	56.23	-4,2	61.66	-3,8	64.56	-3,5	66.83

Таблица 8 –Результаты исследований радиофизических свойств темплейтов (крупная сетка, сложнопрофильная). Образцы размером 100×100×4 мм

Состав	Положение образца	Частота									
		8		9		10		11		12	
		Коэффициент отражения									
		Дб	%	Дб	%	Дб	%	Дб	%	Дб	%
УНТ 5%	низ 0°	-5	66.83	-6,2	48.97	-7,8	40.78	-8	39.81	-7,5	42.17
	низ 90°	-3	70.79	-5	66.83	-10	31.62	-11,8	25.70	-12,3	24.26
	верх 0°	-5	66.83	-6,2	48.97	-10	31.62	-7,3	43.15	-6,2	48.97
	верх 90°	-5	66.83	-6,5	47.31	-8,3	38.45	-10	31.62	-9	35.48
УНТ 5% Tego dispers 690	низ 0°	-3	70.79	-4,5	59.56	-6	50.11	-7	44.66	-7,8	40.73
	низ 90°	-2	79.43	-2,5	74.98	-3,8	64.56	-4,6	58.88	-5,6	52.48
	верх 0°	-2,5	74.98	-4,6	58.88	-6,1	49.54	-7,3	43.15	-7,8	40.73
	верх 90°	-3	70.79	-4,2	61.66	-5	66.83	-6,5	47.31	-7	44.66
УНТ 5% MC51	низ 0°	-5,3	54.32	-7,3	43.15	-11	28.18	-7,3	43.15	-7	44.66
	низ 90°	-3	70.79	-6,2	48.97	-9,6	33.11	-13,4	21.3	-14,5	18.83
	верх 0°	-6,2	48.97	-10	31.62	-13,8	20.41	-10	31.62	-8,3	38.45
	верх 90°	-4,8	57.54	-5,7	51.88	-10	31.62	-13	22.38	-12,1	24.83

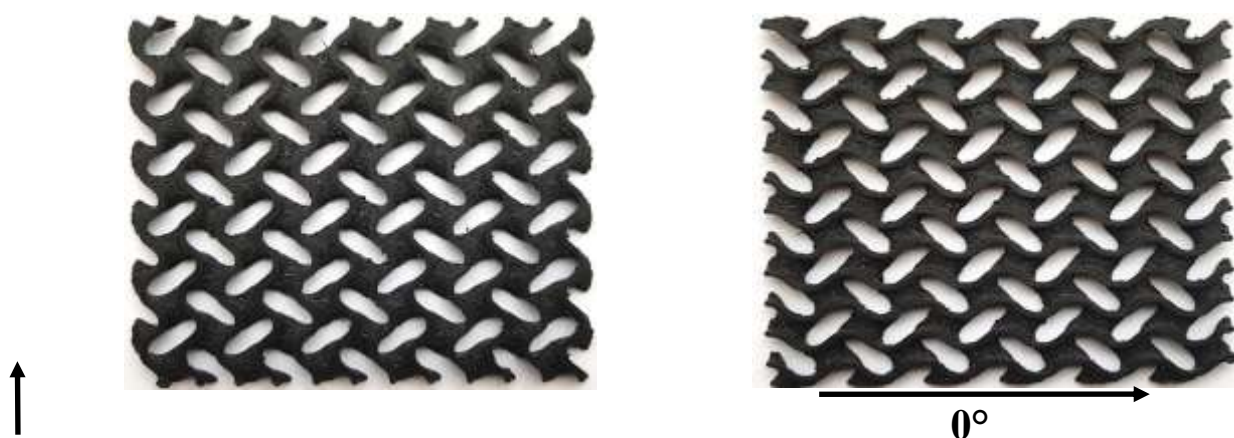


Рисунок 3- Расположение образца при исследовании радиофизических свойств

Исходя из полученных результатов (таблицы 7 и 8), можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальными радиофизическими свойствами обладает структура крупноячеистой сложнопрофильной сетки, отпечатанной на основе нанокompозита АБС + УНТ 5 масс.% МС51. Необходимо отметить, что крупноячеистая сложнопрофильная сетка, имеющая преимущество при пропитке связующим с активным наполнителем, напечатанная из данной композиции наилучшим образом подходит для получения материалов с градиентными радиотехническими характеристиками. Однако, необходимо учитывать, что в процессе производства полимерных нитей для композиций содержащих в своём составе диспергаторы наблюдалось увеличение хрупкости полимерной нити, причём, в случае с МС51 в процессе намотки на приёмную катушку происходили многократные обрывы полученной нити. Однозначно следует отметить, что композиция с МС51 является низк технологичной и не обеспечивает получение непрерывной полимерной нити. Следует отметить, что образцы со структурой мелкоячеистой сетки показывают лучшие, чем со структурой крупноячеистой сложнопрофильной сетки, коэффициенты отражения на низких частотах (8 ГГц), также данная структура темплейта показывает одинаковые характеристики вне зависимости от положения при измерениях характеристик (однородность свойств во всем объеме

материала). Поэтому данный вариант идеально подходит для получения изотропного материала.. Исходя из вышесказанного, необходимо продолжить исследования обоих видов структур напечатанных из нанокompозитов на основе АБС+ УНТ 5 масс.% и АБС+ УНТ 5 масс.% + МС51, поскольку одним из возможных способов обеспечения градиентных радиофизических характеристик материалов за счет изменения количества диспергатора в полимерной матрице.

Синтез сложного никелата состава $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ керамическим методом

Для синтеза сложного никелата состава $\text{La}_{1,875\pm 0,035}\text{Sr}_{0,125\pm 0,035}\text{NiO}_4$ использовался модифицированный твердофазный метод. Для высокоэнергетического смешивания и измельчения исходных порошков оксида лантана (La_2O_3) (хч, D50 = 19 мкм), карбоната стронция (SrCO_3) (хч, D50 = 16 мкм) и карбоната никеля основного ($\text{NiCO}_3 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2$) (хч, D50 = 34 мкм) в необходимом соотношении использовали планетарную мельницу Retsch PM400 (гарнитура из оксида циркония) в условиях полумокрого (в среде изопропилового спирта) помола, с использованием дополнительных хелатирующих агентов (карбоксиметилцеллюлозы или поливинилового спирта) в реакционной смеси [33]. Предварительно порошок оксида лантана прокаливали в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 2 ч., а порошок карбоната стронция - температуре 300 °С в течение 5 ч. Полученные прекурсоры сушили при 80 °С до постоянной массы. Далее проводилась термообработка прекурсоров при 900 °С в течение 3-10 часов, в ходе которой происходило разложение исходных карбонатов, с их последующим механическим измельчением в планетарной мельнице. Полученный порошок запрессовывали в таблетку с диаметром 50 мм и проводили ее термообработку при 950 - 1050 °С в течение 15 – 40 ч.

Выбран оптимальный режим термообработки прекурсоров при 900 °С в течение 5 часов, с последующим измельчением и термообработкой

запрессованного порошка в таблетку с диаметром 50 мм при 1000 °С в течение 23 ч.

Рентгенографическая характеристика продукта

Проведен рентгенофазовый анализ двух порошковых образцов оксидной керамики ($\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$) после ТО. Регистрация дифрактограмм выполнена с применением дифрактометра Empyrean, в монохроматическом Cu K α -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), в диапазоне 15–100°/2 θ , с шагом $\Delta 2\theta = 0.0160$ и выдержкой 50с. Расшифровка дифрактограмм проведена с применением специализированной программы HighScore и базы данных PDF-2. Количественное содержание фаз и периоды решетки определены с применением полнопрофильного метода Ритвельда.

В образцах оксидной керамики определены фазы $\text{La}(2-x)\text{Sr}(x)\text{NiO}(4+\Delta)$ (тетрагональная сингония, структурный тип CuLa_2O_4) и $\text{La}(\text{OH})_3$ (гексагональная сингония, структурный тип UCl_3). Дифрактограммы представлены на рисунке 4 а,б; результаты расчетов в таблице 9

Таблица 9 – Периоды решеток и количественное содержание фаз в образце

	$\text{La}(2-x)\text{Sr}(x)\text{NiO}(4+\Delta)$	$\text{La}(\text{OH})_3$
$a \text{ (\AA)}$	5.44	6.53
$b \text{ (\AA)}$	5.44	6.53
$c \text{ (\AA)}$	12.69	3.86
$\omega \text{ (\%)}$	92.00	8.00

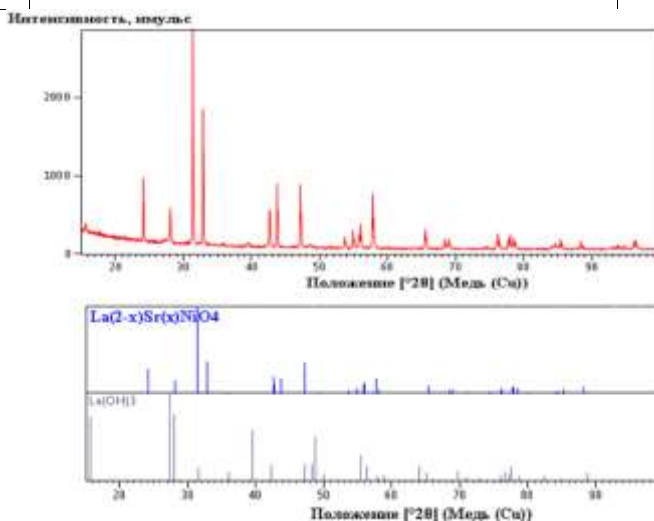


Рисунок 4 - Дифрактограмма и штрих-диаграммы обнаруженных фаз образца керамики LNSO

Выбор полимерной матрицы (эпоксидная, полиуретановая, силиконовая)

В качестве полимерных матриц связующего для пропитки темплейтов были выбраны полиуретановая – Лапрол- 2002Д, силиконовая – СКТН-А, эпоксидный олигомер марки ЭД-22. Были исследованы динамические вязкости, как исходных систем и их слабых растворов, так и смесей полимерных связующих с порошковым наполнителем (порошок LNSO). Для получения растворов каучука СКТН-А был использован этилацетат, для получения растворов Лапрола – ацетон добавлением полиизоционата (ПИЦ). Массовые концентрации полимеров в растворах изменялись от 100% до 90%. Порошок LNSO вводился в нерастворенные (исходные) полимеры и их 90%-ные растворы порционно, начиная с 2,5% по массе сухой смеси «полимер-наполнитель», с постоянным измерением показателей вязкости. Максимальное значение концентрации порошка составило 16% по массе. Показатели значений динамической вязкости исследуемых полимерных систем, их растворов и смесей с порошком LNSO с учетом изменения концентраций, приведены в таблице 10.

Таблица 10. Показатели динамической вязкости полимерных систем, растворов и смесей с порошком LNSO

№	Полимерная система	Содержание полимера в растворе, масс. %	Содержания растворителя, масс.%	Содержание порошка LNSO в сухой смеси «полимер-порошок», масс. %	Динамическая вязкость при комнатной температуре, Па*с
Система каучук СКТН-А					
1	2	3	4	5	6
1	Каучук СКТН-А	100	0	0	1,8
2				2,5	1,89
3				5	2
4				10	2,25
5				16	3,24
6	Раствор каучука СКТН-А в этилацетате	100	0	0	1,8
7		98	2		1,49
8		95	5		1,07
9		92	8		0,86
10		90	10		0,68

Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года

11	Раствор			2,5	0,71
12	каучука СКТН- А в этилацетате	90	10	5	0,75
13				10	0,87
14				16	1,23
15	Каучук СКТН- А + К-68	100	0	0	1,44
16	Раствор каучука СКТН- А в этилацетате +К-68	90	10	16	1,02
Система Лапрол – 2002Д					
1	2	3	4	5	6
1	Лапрол	100	0	0	0,44
2				5	0,44
3				10	0,47
4				16	0,55
5	Раствор лапрола в ацетоне	100	0	0	0,44
6		95	5		0,21
7		90	10		0,12
8	Раствор лапрола в ацетоне	90	10	5	0,12
9				10	0,13
10				16	0,15
11	Раствор лапрола в ацетоне+ПИЦ	90	10	16	0,41
12	Лапрол+ПИЦ	100	0	0	0,77
Система: Эпоксидная смола ЭД-22					
1	2	3	4	5	6
1	Смола эпоксидная ЭД-22	100	0	0	15,2

Были проведены исследования влияния температуры на показатели динамической вязкости эпоксидной смолы ЭД-22 и каучука СКТН-А, а также смесей ЭД-22 с порошком LNSO. Полученные зависимости вязкости от температуры приведены в таблице 11.

Таблица 11 - Зависимости показателей вязкости от температуры

№	Полимерная система	Температура, С	Содержание порошка LNSO в сухой смеси «полимер-порошок», %	Динамическая вязкость при комнатной температуре, Па*с
Система каучук СКТН-А				
1	2	3		5
1	Каучук СКТН-А	23	0	1,8
2	Каучук СКТН-А	40	0	1,5
3	Каучук СКТН-А	50	0	1,1
4	Каучук СКТН-А	60	0	0,92
5	Каучук СКТН-А	70	0	0,85
Система: Эпоксидная смола ЭД-22				
1	2	3	4	5
1	ЭД-22	23	0	15,2
2	ЭД-22	40	0	1,45
3	ЭД-22	50	0	0,47
4	ЭД-22	60	0	0,3
5	ЭД-22	70	0	0,16
6	ЭД-22	40	0	1,45
7	ЭД-22	40	2,5	1,58
8	ЭД-22	40	5	1,8
9	ЭД-22	40	10	2,07
10	ЭД-22	40	16	2,41
11	ЭД-22	60	0	0,3
12	ЭД-22	60	2,5	0,33
13	ЭД-22	60	5	0,37
14	ЭД-22	60	10	0,43
15	ЭД-22	60	16	0,5

Для исследования физико-механических характеристик (значение предела прочности при растяжении и относительного удлинения) были изготовлены экспериментальные образцы в форме лопаток (тип 2) по ГОСТ 21751-76.

Оценка физико-механических характеристик проводилась на универсальной испытательной машине Z050 ТН.

Результаты исследования физико-механических характеристик представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Физико-механические характеристики образцов полимерных композиций (исходных и содержащих порошок LNSO-16% по массе)

№ п/п	Состав полимерных композиций	Предел прочности при растяжении, МПа	Средние значения предела прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Среднее значение относительного удлинения, %
1	Композиция на основе каучука СКТН-А	2,26	2,49	44,7	51,3
2		2,5		51	
3		2,71		58,2	
4	Композиция на основе каучука СКТН-А, с порошком LNSO (16 % по массе)	2,89	2,87	48	47,2
5		2,93		46,2	
6		2,8		47,3	
7	Композиция на основе Лапрола	21,4	20,8	73,2	75,5
8		21,2		75	
9		19,8		78,2	
10	Композиция на основе Лапрола, с порошком LNSO (16 % по массе)	20,4	21,1	73	71,7
11		21		71	
12		21,9		71,2	
13	Композиция на основе смолы ЭД-22	61	62,3	11,2	10,5
14		62,5		10,5	
15		63		9,8	
16	Композиция на основе ЭД-22, с порошком LNSO (16 % по массе)	59	59,2	9,7	8,5
17		60,1		10	
18		58,5		8,8	

Исследование микроструктуры полученных образцов проводили на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10. Результаты исследований представлены на рисунке 5.

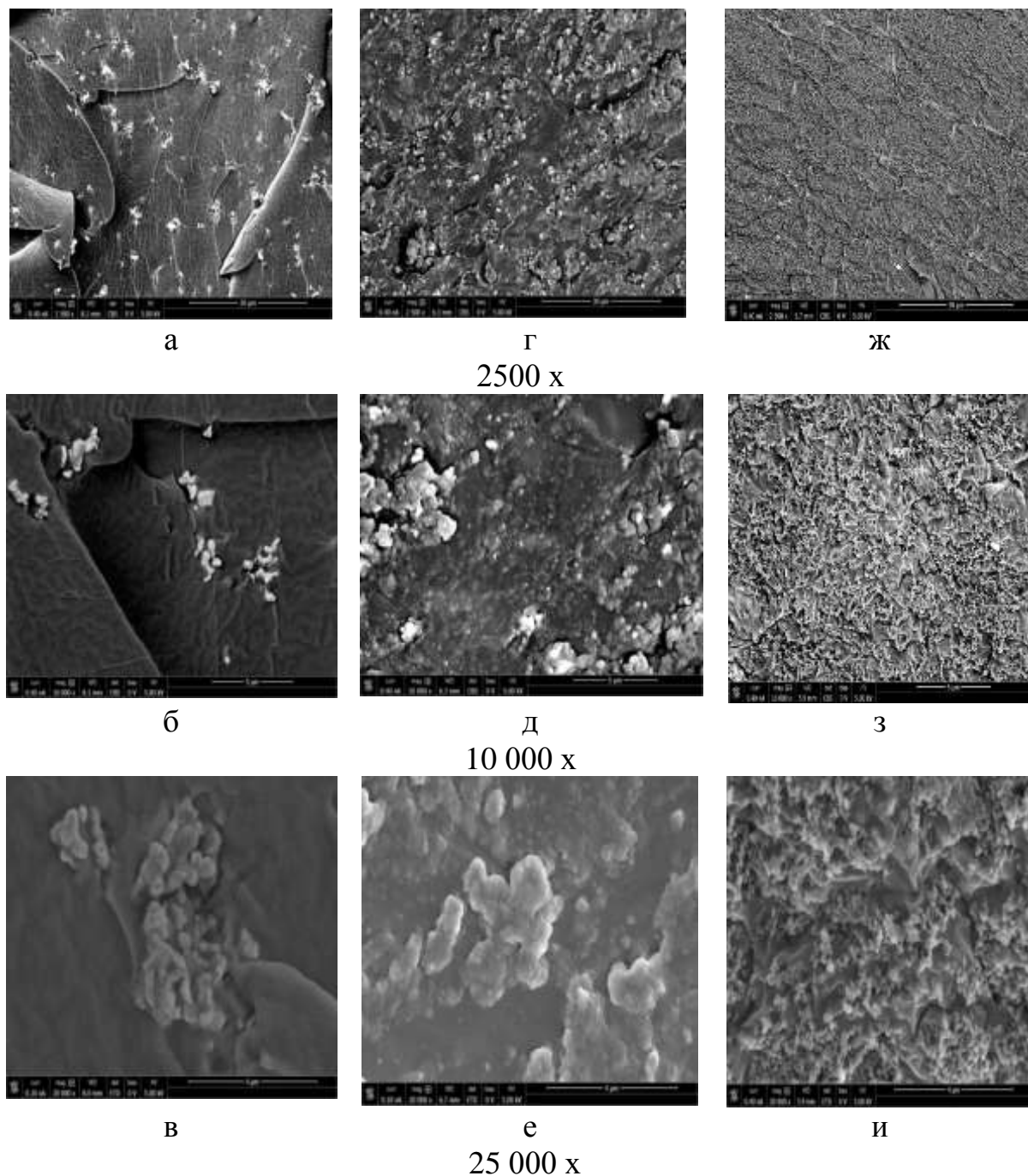


Рисунок 5 - Микроструктура образцов полимерных композиций с порошком LNSO на основе силиконовой матрицы (а,б,в), полиуретановой матрицы (г,д,е), эпоксидной матрице (ж,з,и).

Как видно из представленных снимков микроструктуры (рисунок 5), наночастицы керамики LNSO лучше всего распределяются в эпоксидной

матрице. В силоксановой и полиуретановой матрицах происходит формирование крупных агрегатов (более 5 мкм) и, как следствие, распределение наночастиц является гетерогенным. Согласно результатам проведенных исследований, наиболее подходящим связующим для формирования матрицы – заполнителя 3D-каркаса, является эпоксидная смола ЭД-22, в связи с:

1. Низкие показатели вязкости при повышенных температурах (в интервале от 40 °С до 70 °С);
2. Возможность регулирования показателя вязкости путем изменения температуры, без использования растворителей (как следствие, возможный рост пористости при использовании растворителей);
3. Обеспечение повышенных значений прочности (наиболее высокие показатели прочности при растяжении, по сравнению с полимерными композициями на основе Лапрола 2002Д и СКТН-А).
4. Добиться максимально равномерного распределения наночастиц керамики LNSO удастся только в эпоксидной матрице (ЭД-22).

Оптимизация реологических характеристик и седиментационной устойчивости дисперсий с помощью полимерных добавок (нековалентной функционализации)

Как было показано на первом этапе работы, все ПАВы оказывают воздействие на свойства дисперсии, а именно: DisperBYK-142, BYK-W 903, вероятно, обеспечивают дефлокуляцию частиц LNSO за счет пространственной стабилизации, в свою очередь, ПАВы DisperBYK-194N, DisperBYK-2070, BYK-W 969, BYK-W 9010 обеспечивают стабильность дисперсии за счет своей высокомолекулярной цепочки, способствующей образованию легко диспергирующихся флокул. Однако, следует признать, что все ПАВ за исключением BYK-W 903 и BYK-W 9010 не обеспечивают идеального смачивания частиц LNSO эпоксидной смолой.

Анализ реологических исследований способствовал более детальному определению влияния ПАВ на стабильность дисперсии LNSO.

В частности, анализ показателей вязкости констатирует, что образцы с ПАВами ВУК-W 969, DisperВУК-142, DisperВУК-194N, DisperВУК-2070 по характеру течения сильно отличаются от контрольного образца. Для них характерен ньютоновский тип течения, так же, как и для эпоксидной смолы, при этом ПАВ способствуют резкому снижению вязкости, т.е. наблюдается свободное течение дисперсии (сдвиговая скорость не оказывает значительного влияния на вязкость). Тем временем, для образцов с ПАВами ВУК-W 903 и ВУК-W 9010 наблюдается увеличение показателя вязкости, т.е. ПАВ способствовали загущению образца.

В свою очередь, исследование вязкоупругой деформации показало, что для всех образцов характерно твердое вязкоупругое поведение. Разница наблюдается лишь в точке желирования. Для образца с ПАВом ВУК-W 9010 точка желирования находится при 18 Гц. Характер поведения кривых модулей вязкости и упругости для данного образца, в отличие от остальных, носит линейный характер (без аномальных перепадов). Исходя из этого можно предположить, что образец является наиболее структурированным и несклонен к расслоению или разрушению своей структуры.

Резюмируя анализ результатов размера частиц и реологических исследований, можно отметить:

- Использование ПАВ марок ВУК-W 903 и ВУК-W 9010 наблюдается увеличение показателя вязкости, т.е. ПАВ способствовали загущению образца.
- резкое снижение вязкости наблюдается у образцов с ПАВ: ВУК-W 969, DisperВУК-142, DisperВУК-194N, DisperВУК-2070;
- образец с ПАВом ВУК-W 9010 является наиболее стабильным и не склонным к разрушению структуры, при этом точка желирования находится при 18 Гц.

Использование данных ПАВ позволяет повысить концентрацию вводимого наполнителя с 5 до 10 масс.% без значительного повышения вязкости системы.

Оптимизация технологических параметров получения дисперсий оксидного наполнителя в матрице реактопласта

Измельчение и диспергирование лантановой керамики $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ в эпоксидной смоле проводилось в бисерной мельнице *Netzsch Labstar*. В качестве мелющих тел использовался бисер из оксида циркония размером 1.6 мм. В камеру объемом 600 мл было загружено 400 мл бисера, что составляет примерно 70% от всего объема размольной камеры.

Подготовленная к эксперименту мельница была промыта последовательно ацетоном и толуолом. После этого в дежу было залито 800 мл ортоксилора. Мельница выводилась на режим прокачки растворителя со скоростью 130 об/мин, что соответствует примерно 600 мл/мин. Скорость вращения основного вала составляла 1050 об/мин. При этих условиях в течение 5 минут вводился порошок. По завершению процесса загрузки порошка количество оборотов вала было увеличено до 2500 об/мин, а скорость прокачки перистальтического насоса составляла 140 об/мин, в таком режиме происходила стабильная работа в течение 4.5 часов. После 4.5 часов работы дисперсия порошка сливалась в пластиковую банку.

Для определения оптимального содержания стабилизаторов были проведены исследования седиментационной устойчивости дисперсии от концентрации ПАВ. Для каждого из диспергаторов (ПАВ) были выбраны концентрации от 0,1 до 5 масс.%. Нами было установлено, что при концентрациях менее 0,5 масс.% частицы LNSO оседают менее чем за сутки. При концентрациях свыше 1 масс.% происходит расслоение системы. Исходя из этого, оптимальным содержанием ПАВ принято считать 0,5 масс.%.

Второй этап экспериментов заключался в том, чтобы ввести ПАВ и заместить ортоксилор эпоксидной смолой. Методика введения эпоксидной

смола также была отработана и для всех материалов она была одинаковой. В стеклянную банку наливали 130 г эпоксидной смолы. Затем в банку наливали 80-90 г дисперсии и 1 мл ПАВ. ПАВ были подобраны на основании предыдущих работ. Опираясь на вышеописанные исследования были выбраны ПАВ DisperBYK 2070 DisperBYK 142 BYK W9010 DisperBYK D420. Далее стеклянная банка помещалась на плитку нагретую до 240-250 С, в банку помещалась вертикальная мешалка которая размешивала смесь, скорость вращения лопасти составляла 700-800 об в минуту. Разогретая смола становилась жидкой и легко смешивалась с дисперсией. Ортоксилол постепенно испарялся из смеси. В среднем время испарения ксилола составляло от 8 до 12 часов. Соотношение исходных смесей эпоксидной смолы и дисперсии и масса смеси полученной после испарения ортоксилора приведены в таблице 12.

Таблица 12 - Соотношения компонентов смесей

Исходное соотношение эпоксидной смолы и дисперсии	ПАВ	Масса образца изъятая после испарения ортоксилора
Смола -130 г Дисперсия LSNO - 90 г	Disperbyk 2070	169 г
Смола -133 г Дисперсия LSNO - 89 г	Disperbyk 142	192 г
Смола -134 г Дисперсия LSNO - 85 г	BYK W 9010	164 г
Смола -141 г Дисперсия LSNO - 50 г	Disperbyk D 420	155 г

Для полученных дисперсий были проведены исследования реологических свойств. Методика проведения исследований была унифицирована для всех исследованных образцов.

Исследования проводились с использованием ротационного реометра Kinexus PRO производства Malvern Instruments. Для исследований использовалась измерительная геометрия плоскость-плоскость с диаметром верхней плоскости 20 мм и диаметром нижней плоскости 55 мм. Для управления реометром и обработки полученных результатов использовалось ПО rSpace.

Первый тест в исследовании нацелен на то, чтобы выяснить зависимость вязкого течения жидкости при различных сдвиговых напряжениях. В каждой точке достигается состояние равновесного течения. Измерение каждой точки на графике идет в течение 2-5 минут, определение сдвига и сдвиговых напряжений определяется каждые 0.2 секунды, сравниваются результаты и если отклонение каждого нового значения от среднего значения сдвига на этой точке не превышает 0.1% от абсолютного значения, и эта величина отклонения удерживается в течение 10 секунд, то считается что образец вышел на стационарное состояние течения для скорости сдвига, в данной точке. Измерение проводилось при температуре 25° С. Определялась кривая равновесного течения в интервале скоростей от 10^{-2} до 500 с^{-1} .

Следующий тест заключается в определении тиксотропии образцов. Измерение проводится в три этапа. Первый этап - определение вязкости при скорости 0.1 с^{-1} позволяет подготовить образец. Второй этап - разрушение структуры образца мы проводили при скорости сдвига 100 с^{-1} . Третий этап - восстановление структуры образца, измерение вязкости проводится при скорости сдвига 0.1 с^{-1} . Исследование вязкоупругой деформации образца. Тест по определению линейного участка вязкоэластичности проводился при частоте 1 Гц. Измерения проводятся при осцилляции верхней измерительной плоскости при фиксированной частоте. При измерении меняется амплитуда деформации образца в интервале значений от 0.01 до 10% от высоты образца. Следующий эксперимент проводился в развертке по частоте деформации с целью определить изменение модуля вязкости и модуля упругости при различных скоростях деформации. Образцы гомогенные и текучие, по характеру течения близки к ньютоновским жидкостям. Образец с ПАВ ВУК W9010 имеет чисто ньютоновскую зависимость вязкости от скорости сдвига, у остальных образцов есть небольшое загущение при малых скоростях сдвига. Исследованные системы являются жидкостями с низкой вязкостью, поэтому

для всех образцов характерно то, что модуль упругости определяется с количественными погрешностями. Однако, это не сказывается на качественном определении характеристик исследуемых систем и однозначно можно сказать, что образец с ПАВ DisperBYK 2070 наименее стабилен и склонен к расслаиванию, остальные дисперсии стабильны и хорошо смачивают поверхности наночастиц керамики LNSO.

Анализ результатов исследования вязкости показал, что все исследованные образцы представляют собой жидкости с ньютоновским характером течения, у образцов с ПАВ DisperBYK D420 и BYK W9010 значения вязкости близки к вязкости чистой эпоксидной смолы. Также были определены зависимости модулей вязкости и упругости от деформации для образцов LSNO в эпоксидной смоле ЭД 22 из которых видно, что образец с ПАВ DisperBYK 2070 имеет наименьшую стабильность из всех исследованных систем и склонен к расслаиванию, остальные дисперсии стабильны и хорошо смачивают поверхности наночастиц керамики LNSO. При определении зависимостей модулей вязкости и упругости от частоты осцилляции было установлено, что образцы с ПАВ DisperBYK 2070 и ПАВ DisperBYK D420 склонны к загущению, что, вероятнее всего, будет препятствовать пропитке темплейтов. Образец с ПАВ DisperBYK 142 демонстрирует худшую стабильность и при длительном отстаивании стремится к расслоению, вероятнее всего это связано с тем, из данной системы дольше удаляется ортоксилол. Образец с ПАВ BYK W9010 имеет хорошее качество, стоек к расслоению и имеет вязкость близкую к чистой эпоксидной смоле ЭД 22.

Исходя из вышеперечисленного, оптимальным вариантом, обеспечивающим высокую стабильности дисперсии частиц активной керамики с сохранением вязкости, близкой к значениям характерным для чистой ЭД 22, является BYK W9010 (0,5 масс. %).

Измерение электрофизических и магнитных характеристик наполненных реактопластов

Для исследования радиотехнических характеристик изготавливались пластины с линейными размерами 100*100 мм и толщинами от 1 мм до 5 мм. В объем полимеров вводились порошки LNSO с концентрациями от 2,5 % до 90 % по массе сухой смеси. Были исследованы композиции на основе ЭД 22, Лапрола 2002Д и СКТН-А, наполненные частицами активной керамики LNSO. Толщина изготавливаемых пластин от 1 до 5 мм, концентрация от 5 до 90 масс. %. В качестве примера на рисунке 6 приведена зависимость значений КО ЭМИ от частоты для образца полимерной композиции на основе каучука СКТН-А и порошка LNSO с концентрацией 90% по массе, толщиной 1мм.

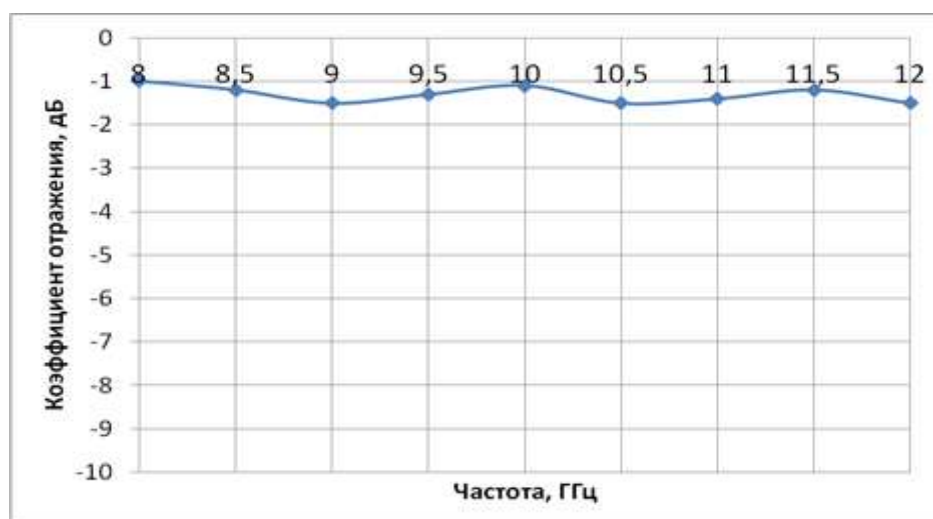


Рисунок 6 - Зависимость значений КО ЭМИ от частоты для образцов полимерной композиции толщиной 1 мм LNSO (концентрация оставила 90% по массе).

Согласно проведенным исследованиям, все исследованные образцы полимерных композиций на основе ЭД 22, Лапрола 2002Д и СКТН-А и LNSO не проявляют ярко выраженных радиопоглощающих характеристик. Исходя из этого, на следующем этапе в качестве активного наполнителя для связующего предлагаем использовать наночастицы карбонильного железа.

Заключение

За второй год реализации проекта были достигнуты следующие основные результаты:

1. Была исследована возможность получения термопластичного филамента, содержащего нековалентные модификаторы (Tego Dispers 690 и MC 51), исследованы их технологические свойства при печати. Установлено, что композиция с MC 51 является низко технологичной и не обеспечивает получение непрерывной полимерной нити.

2. Определены зависимости характеристик от типа и концентрации модификаторов. Показано, что при использовании MC 51 удается добиться наилучших значений по влагопоглощению, а для повышения электропроводности больше подходит Tego Dispers 690. Однако учитывая снижение технологичности, нанокompозит наполненный нативными УНТ, остается одним из наиболее оптимальных вариантов для печати темплейтов.

3. Исследована возможность 3D-печати темплейтов на основе термопластичных филаментов, содержащих нековалентные модификаторы для УНТ (MC 51 и Tego Dispers 690). Определены и отработаны оптимальные режимы печати и структуры темплейтов.

4. При исследовании электрофизических и магнитных характеристик напечатанных наномодифицированных темплейтов было установлено, что для достижения оптимального коэффициента отражения и получения материалов с регулируемыми градиентными характеристиками необходимо использовать крупноячейстой сложнопрофильной сетки, отпечатанной на основе нанокompозита АБС + УНТ 5 масс.% MC51. Для получения изотропных материалов, работающих на низких частотах (8 ГГц) больше подходят мелкоячейстые сетки отпечатанные из филамента на основе нанокompозита АБС + 5 масс. % нативных УНТ.

5. Был отработан синтез сложного никелата состава $\text{La}_{15}/8\text{Sr}_{1}/8\text{NiO}_4$ керамическим методом, оптимизирован режим отжига.

Разработана и выбрана оптимальная выбрана рецептура наномодифицированного терморективного связующего, в качестве полимерной матрицы был выбран эпоксидный олигомер марки ЭД 22. Реологическим методом определен оптимальный ПАВ (ВУК W9010) для получения стабильной дисперсии керамики в полимерной матрице и его оптимальная концентрация (0,5 масс.%).

6. Были проведены измерения электрофизических и магнитных характеристик наполненных реактопластов. Нами было установлено, что при введении частиц керамики LNSO в различные полимерные матрицы (ЭД 22, Лапрол 2002Д, СКТН-А) в концентрационном интервале от 5 до 90 масс.% получаемые материалы не проявляют ярко выраженных радиопоглощающих характеристик.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 18-03-00371.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33. (Дата обращения 28.02.2020)

2. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Петрова Г.Н. и др. Полимерные композиционные материалы на термопластичной матрице // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология, 2016. Т.59. №10. С.61-71. (Дата обращения 28.02.2020)

3. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов

// *Авиационные материалы и технологии*, 2017. №2. С. 56-68. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68. (Дата обращения 28.02.2020)

4. Краев И.Д., Попков О.В., Шульдешов Е.М., Сорокин А.Е., Юрков Г.Ю. Перспективы использования кремнийорганических эластомеров при создании современных полимерных материалов и покрытий различных назначений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. Труды ВИАМ. 2017. №12 (60). С. 5. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5. (Дата обращения 28.02.2020)

5. Сорокин А.Е., Платонов М.М., Ларионов С.А. Селективное лазерное сплавление полимерных композиций на основе полиамида 12 // *Труды ВИАМ*. 2017. №9.С. 35-44. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-9-5-5. (Дата обращения 28.02.2020)

6. Кирин Б.С., Лонский С.Л., Петрова Г.Н., Сорокин А.Е. Материалы для 3D-печати на основе полиэфирэфиркетонов // *Труды ВИАМ*. 2019. №4 (76). С.7. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-21-29. (Дата обращения 28.02.2020)

7. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России /Сб. науч.-информац. материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с.

8. Bikas H., Stavropoulos P., Chryssolouris G. Additive manufacturing methods and modeling approaches: a critical review// *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2016. 83, с. 389–405. DOI: 10.1007/s00170-015-7576-2.

9. Lobanov M. V., Voronov V. A., Kondrat'ev S. A., Govorov V. A., Bobrikov I. A., Balagurov A. M., Belyaev A. A., Medvedev P. N., Lebedeva Yu. E., and Sorokin A. E.. Preparation of submicron CaCu₃Ti₄O₁₂ dispersions and filled epoxy compositions based on them // *Inorganic Materials*. 2019. V. 55, № 8. P. 856–863.

10. Петрова Г.Н., Ларионов С.А., Сорокин А.Е., Сапего Ю.А. Современные способы переработки термопластов // *Труды ВИАМ*. 2017. №9 (57). Ст. 06. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-11-7-7.

11. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии - доминанта национальной технологической инициативы // Интеллект и технологии. 2015. №2(11). С.52-55.
12. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // Металлы Евразии. 2017. № 1. С. 2-6.
13. Schmid M., Kleijnen R. et al. Influence of the Origin of Polyamide 12 Powder on the Laser Sintering Process and Laser Sintered Parts // Appl. Sci. 2017. 7. P. 462.
14. <http://www.anisoprint.ru> (Дата обращения 28.02.2020)
15. <https://www.markforged.com> (Дата обращения 28.02.2020)
16. Abdul M. A., Tuan N.A.T.R., Wan Nur F.W.H. et al. Mechanical and cytotoxicity properties of hybridceramics filled polyamide 12 filament feedstock forcraniofacial bone reconstruction via fuseddeposition modelling // Dental materials. 2018. V. 34. P. e309–e316.
17. Shen A., Peng X., Bailey C.P., et al. 3D printing of polymerbonded magnets from highly concentrated, plate-like particle suspensions, Materials & Design.2019.<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108133>
18. Liu Z. et al. Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM. J Mater Res Technol. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.034> .
19. Sindesberger D., Diermeier A. et al. Printing of hybrid magneto active polymers with 6 degrees of freedom // Materials Today Communications. 2018. V. 15. P. 269–274.
20. Tao Y., Pan L. et al. A case study: Mechanical modeling optimization of cellular structure fabricated using wood flour-filled polylactic acid composites with fused deposition modeling // Composite Structures. 2019. V. 216. P. 360–365.
21. Heidari-Rarani M., Rafiee-Afarani M., Zahedi A.M.. Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites // Composites. Part B. 2019. V. 175. P. 1-8.

22. Moumen A. El, Tarfaoui M., Lafdi K.. Additive manufacturing of polymer composites: Processing and modeling approaches // Composites. Part B. 2019. V. 171. P. 166–182.

23. Popescu D., Zapciu A. at all. FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review // Polymer Testing. 2018. V. 69. P. 157–166.

24. Yang L., Lia Sh., Zhou X. at all. Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process // Synthetic Metals. 2019. V. 253. P. 122–130.

25. Dawoud M., Taha I., Ebeid S. J.. Strain sensing behaviour of 3D printed carbon black filled ABS // Journal of Manufacturing Processes. 2018. V. 35. P. 337–342.

26. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Павлюк Б.Ф. и др., Наполнители для токопроводящих клеев (обзор литературы) // Новости материаловедения. Наука и техника. № 5-6 (28) 2017. С. 47-55.

27. Tambrallimath V., Keshavamurthy R. at all. Thermal behavior of PC-ABS based graphene filled polymer nanocomposite synthesized by FDM process // Composites Communications. 2019. V. 15. P. 129–134.

28. Vijayan R., Ghazinezami A. at all. The geometrical advantages of helical carbon nanotubes for high-performance multifunctional polymeric nanocomposites // Composites Part B. 2019. V. 156. P. 28–42

29. Mansurova I.A., Isupova O.Y., Burkov A.A., Alalykin A.A., Shilov I.B., Kraeva E.Y., Kondrashov S.V. Functionalization of 1d carbon nanostructures by components of curing system and their influence on the properties of the vulcanizates // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11, № 9-10. С. 603-609.

30. Sandler J.K.W., Kirk J.E. at all. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube epoxy composites// Polymer. 2003. 44(19). P.5893–5899;

31. Лобанов М.В., Воронов В.А., Ларионов С.А. и др. Новый метод получения анизотропных двуматричных материалов с контролируемым пространственным распределением наполнителей с использованием 3D печати // В сб. Роль фундаментальных исследований при реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" Мат. IV Всероссийской конференции. Москва, 2018. С. 213-233.

32. Wang J., Zhou H., Zhuang J., Liu Q. Influence of spatial configurations on electromagnetic interference shielding of ordered mesoporous carbon/ordered mesoporous silica/silica composites // Scientific Reports 2013. 3. P. 3252;

33. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П. Влияние метода получения катодного материала состава $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора // Ж. Неорг. Хим. 2016. 61(9). С. 1211-1217

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

Использованное программное обеспечение: Microsoft Office Word 2010

Статьи представлены в авторской редакции

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование
несут ответственность авторы публикаций

Объем издания: 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО СВЯЗИ И МАССОВЫХ
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
обязательного федерального экземпляра
электронного издания

№ 63233

Электронное издание на 1 CD-R

«Роль фундаментальных исследований при реализации
Стратегических направлений развития материалов
и технологий их переработки на период до 2030 года:
VI Всероссийская научно-техническая конференция,
30 июня 2020 г., г. Москва: материалы конференции:
электронное издание. Москва, 2020. ISBN 978-5-905217-58-6»

(© 2020 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 17 июля 2020 г. и ему присвоен
номер государственной регистрации 0322001912.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 17 июля 2020 г.